



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

TUOMO RINNE
METALLOITUJEN OHUTKALVOKONDENSAATTOREIDEN OMI-
NAISUUDET TASAJÄNNITTEELLÄ

Diplomityö

Tarkastajat: Dos. Kari Kannus ja
TkT Kari Lahti
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Tieto- ja sähkötekniikan
tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 9.3.2011

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Sähkötekniikan koulutusohjelma

RINNE, TUOMO: Metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden ominaisuudet tasajännitteellä

Diplomityö, 83 sivua, 16 liitesivua

Kesäkuu 2011

Pääaine: Sähköenergia

Tarkastajat: Dos. Kari Kannus ja TkT Kari Lahti

Avainsanat: Tasajännite, BOPP, Kondensaattori, Metalloitu ohutkalvokondensaattori, Mittausmenetelmät

Vaihtovirtajärjestelmän ollessa tällä hetkellä vallitseva sähkönjakelumuoto myös suurin osa sähköenergiatekniikassa käytetyistä kondensaattoreista on suunniteltu vaihtovirtakäyttöä ajatellen. Tasajännitekäyttö on kuitenkin yleistymässä pitkien kaapeliyhteyksien yleistymisen myötä, joita käytetään esimerkiksi avomerellä olevien tuulivoimapuistojen ja rannikon välillä.

Tämän diplomityön tavoitteena on tutkia eristemateriaalina metalloitua polypropeenia käyttävien ohutkalvokondensaattoreiden ominaisuuksia tasajännitteellä. Lisäksi työn aikana selvitetään samalla kyseisten mittausten toteuttamismahdollisuuksia Tampereen teknillisen yliopiston suurjännitelaboratoriossa. Työn aluksi käydään läpi eristeiden perusteoriaa, polymeerien ominaisuuksia ja erilaisten kondensaattoreiden rakennetta ja käyttöä, minkä jälkeen esitellään käytetyt mittaussysteemit ja -menetelmät ennen tulosten käsittelyä.

Työssä mitattiin kondensaattoreiden sisäistä resistanssia eli vuotovirtaa ja läpilyöntilujuutta, jotka ovat keskeisiä suureita tasajännitekäyttöä ajatellen. Vuotovirtaa mitattiin kahdella eri menetelmällä: sisäisellä purkautumisella ja nopeutetulla sisäisellä purkautumisella. Sisäisen purkautumisen todettiin antavan luotettavamman tuloksen vuotovirran tasosta kuin nopeutetun sisäisen purkautumisen. Nopeutettu purkautuminen olisi kuitenkin menetelmänä todennäköisesti mahdollista toteuttaa luotettavammin paremmilla mittaussysteimeillä. Sisäisen resistanssin mitattiin olevan satojen gigaohmien suuruusluokkaa ja sen huomattiin laskevan merkittävästi jo lämpötilassa 60°C. Avaruusvarauksen kertymisen huomattiin vaikuttavan merkittävästi mitattuihin tuloksiin.

Läpilyöntilujuutta tutkittiin metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden itseparanuvan rakenteen avulla lämpötilan funktiona. Tulosten perusteella läpilyöntilujuus laskee voimakkaasti, kun lämpötila $T > 50^{\circ}\text{C}$. Lisäksi läpilyöntilujuuden todettiin kasvavan hieman siirryttäessä isotaktisen polypropeenin lasittumislämpötilan alapuolelle, mutta pienevän jälleen siirryttäessä kohti edelleen matalampia lämpötiloja. Tuloksien analysoinnissa hyödynnettiin sekä Weibull- että normaalijakaumaa.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Electrical Engineering

RINNE, TUOMO: PROPERTIES OF DRY METALLIZED FILM CAPACITORS IN DC FIELD

Master of Science Thesis, 83 pages, 16 Appendix pages

June 2011

Major: Electrical Energy

Examiners: Associate prof. Kari Kannus, D.Tech. Kari Lahti

Keywords: DC, BOPP, Capacitor, Dry metallized film capacitor

Capacitors are one of the main components in electrical engineering and the demand for capacitors is still increasing due to the increasing amount of non-linear loads in the network. Today alternating current (AC) is mainly used throughout the world to transfer electrical power. However, new plans for long-distance direct current (DC) power cable connections have increasingly gained attention during the past few years. This kind of connection becomes more economical than an AC-system when connecting for example an offshore wind farm to mainland.

The aim of this Thesis was to find out suitable methods for studying the properties of metallized film capacitors in DC field in the high voltage laboratory of Tampere University of Technology (TUT). After the intensive theory part in the beginning two main properties concerning the use of the capacitors in DC field are introduced: leakage current and breakdown voltage. Both properties were studied as a function of temperature.

Two different methods were used to measure leakage current of the capacitors: internal discharging and accelerated internal discharging. In this Thesis the accelerated method was found to be less accurate in determining the leakage current of the capacitors even though the accuracy may be improved with few changes in the measuring setup. Internal resistance of the capacitors was found to be hundreds of gigaohms and it dropped remarkably after the temperature reached 60°C. Accumulated space charge in the polymer was found to have tremendous effect on the results.

Breakdown voltage was measured by exploiting the self-healing property of the metallized film capacitors. It was found out that breakdown voltage drops after the temperature reaches 50°C. Small increment in the breakdown voltage was observed when the temperature drops under the glass-transition temperature 0°C of isotactic polypropylene. Breakdown voltage continued to drop when temperature was lowered even further. Both Weibull and Normal distribution were used to analyse the results.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin Tampereen teknillisen yliopiston Sähköenergiatekniikan laitoksella ja se on osa Tekes:n rahoittamaa NANOCOM-projektia. Projektissa tarkoituksena oli tutkia uusien nanopartikkeleiden vaikutusta polymeerien sähköisiin ominaisuuksiin. Tämän työn tarkoituksena oli toimia vertailupohjana NANOCOM-projektia seuraavassa NANOPOWER-projektissa nanopolymeereistä valmistettavien kondensaattoreiden tutkimukselle.

Ensiksikin haluaisin kiittää työni tarkastajaa dosentti Kari Kannusta mahdollisuudesta tehdä diplomityö eristetutkimuksen kärkirintamassa tehdyn projektin parissa. Suuri kiitos kuuluu myös työn toiselle tarkastajalle TkT Kari Lahdelle lukuisista neuvoista sekä opastuksesta työn aikana. Kiitoksen haluan osoittaa myös Sähköenergiatekniikan laitoksen sihteereille Merja Teimoselle ja Maria Oksavuorelle käytännön järjestelyjen hoitamisessa toisinaan myös hieman tavallista haastavammissa tilanteissa. Erityinen kiitos kuuluu ALSTOM Grid Oy:n vastaavalle pienjännitesuunnittelijalle Hans Oravalalle sekä tuotekehityspäällikölle Yrjö Enqvistille viisaista neuvoista kondensaattoreiden testaukseen liittyvissä asioissa. Työ ei olisi vielääkään valmis ilman näitä apuja. Haluaisin kiittää myös vanhempiani kannustuksista opintojeni varrella aivan alusta asti.

Lopuksi vielä suurin kiitos rakkaalle vaimolleni Viljalle tuesta ja motivaationi kokoamisesta synkimpinä hetkinä sekä tyttärellemme Aadalle niistä hymyistä, joiden avulla jaksoin ravata yliopiston ja kodin väliä koko kevään 2011 ajan. Lupaam olla viettämättä enää iltoja työhuoneessa istuen tai turvallisuuteni suurjännitelabrassa vaarantaen. Tästä eteenpäin illalla lauletaan: ”Kiitos taivaan Isä, kiitos taivaan Isä, kiitos taivaan Isä, kun sä minut loit. Silmät, suun ja varpaat, ja hienot valkohampaat. Kiitos taivaan Isä, kun sä minut loit.”

Tampereella 21.6.2011

Tuomo Rinne
Kanjoninkatu 17 A 14
33720 Tampere
tuomo.rinne@tut.fi

SISÄLLYS

1. Johdanto	1
2. Eristeiden sähköstatiikkaa	3
2.1 Polarisaatio	3
2.2 Gaussin laki eristeissä ja sähkövuon tiheys	4
2.3 Suskeptibiliteetti ja suhteellinen permittiivisyys	5
2.3.1 Väliaineen varastoima energia	6
2.4 Eristeet värähtelevissä kentissä	7
2.4.1 Systeemin lineaarisuus ja fysikaalinen systeemi	7
2.4.2 Polarisaatio harmonisena värähtelynä	8
2.4.3 Kompleksinen permittiviteetti	10
2.5 Polarisaatiomekanismeja	11
2.5.1 Elektronipolarisaatio	11
2.5.2 Ionipolarisaatio	12
2.5.3 Orientaatiopolarisaatio	13
2.5.4 Siirtyvät varaukset	13
3. Polymeerit	15
3.1 Polymeerien luokittelu	15
3.1.1 Kestomuovit ja kertamuovit	15
3.1.2 Polymerisaatiomekanismi	16
3.1.3 Kemiallinen rakenne	17
3.1.4 Polymeerien taktisuus	18
3.1.5 Fysikaalinen rakenne	19
3.2 Polymeerit sähköisenä eristeenä	21
3.2.1 Elektronivyöteoria	21
3.2.2 Johtavuus	23
3.2.3 Avaruusvaraus polymeereissä	24
3.2.4 Läpilyönti	25
3.2.5 Nanopolymeerit	26
4. Kondensaattorit	28
4.1 Toimintaperiaate	28
4.1.1 Sijaiskytkentä	30
4.1.2 Häviökerroin	30
4.2 Ohutkalvokondensaattorit	32
4.3 Metalloidut ohutkalvokondensaattorit	34

4.3.1	Itseparantuva rakenne	37
4.3.2	Käyttökohteet	38
4.4	Keraamiset kondensaattorit	41
4.5	Elektrolyyttikondensaattorit	42
4.6	Superkondensaattorit	42
5.	Mittausjärjestelyt	45
5.1	Mittausjärjestelmien rakenne	46
5.1.1	Sisäisen resistanssin mittaus	46
5.1.2	Läpilyöntilujuuden mittaus	49
5.2	Mittausjärjestelmän laitteet	51
5.2.1	Mittalaitteet	51
5.2.2	Lämpötilan hallintalaitteet	53
5.3	Mittausjärjestelmän ongelmia	54
5.3.1	Jännitestabiilius	54
6.	Tulosten käsittely	56
6.1	Sisäinen resistanssi	56
6.1.1	Mittausmenetelmien vertailu	56
6.1.2	Jänniteriippuvuus	64
6.1.3	Lämpötilariippuvuus	66
6.2	Läpilyöntilujuus	68
6.2.1	Lämpötilariippuvuus	70
6.2.2	Kalvojen itseparantumisen	72
7.	Yhteenveto	76
	Lähteet	79
	A. Häviöiden mittaus	84
	B. Weibull-jakaumat	87
	C. Elementtiluettelo	98

LYHENTEET JA MERKINNÄT

Matemaattiset symbolit

$\nabla \cdot \mathbf{F}$ Funktion \mathbf{F} divergenssi

Latinalaiset kirjaimet

N_A	Avogadron luku ($\approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$) kertoo, kuinka monta hiukkasta on yhdessä moolissa
\mathbf{D}	Sähkövuon tiheys
\mathbf{E}_0	Eristemateriaalin yli vaikuttava ulkoinen kenttä
\mathbf{E}_m	Materiaalin atomien kokema paikallinen molekulaarinen sähkökenttä
\mathbf{H}	Magneettikenttä
\mathbf{J}	Virrantiheys
k	Värähtelevän systeemin jousivakio
k_B	Boltzmannin vakio on kaasuvakion R suhde Avogadron lukuun N_A , $k_B = R/N_A \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$
m	Hiukkasen massa
\mathbf{P}	Materiaalin polarisaatio
q	Hiukkasen varaus
R	Kaasuvakio, $8,31 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
T	lämpötila
T_g	Polymeerin lasittumislämpötila
T_m	Polymeerin sulamislämpötila

Kreikkalaiset kirjaimet

α	Materiaalin atomien polaroituvuus
ϵ	Materiaalin permittiivisyys $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$
ϵ_0	Tyhjiön permittiivisyys
ϵ_r	Materiaalin suhteellinen permittiivisyys
γ	Värähtelyn vaimenemisvakio
ω	Värähtelyn kulmataajuus
ρ	Materiaalin varaustiheys
χ	Materiaalin susceptibiliteetti

Lyhenteet

<i>BOPP</i>	Kaksiakselisesti orientoitu polypropeeni (engl. <i>Biaxially oriented polypropylene</i>)
<i>EDL</i>	Electrical double layer
<i>EDLC</i>	Superkondensaattori, (engl. <i>Electrical double layer capacitor</i>)

<i>EIA</i>	Electronic Industries Alliance
<i>ESR</i>	Kondensaattorin kokonaissisäresistanssi (engl. <i>Equivalent Series Resistance</i>)
<i>HVDC</i>	Suuria jännitteitä ja sitä kautta pieniä virtoja hyödyntävä tasajännitteeseen perustuva sähkönsiirtojärjestelmä (engl. <i>High Voltage Direct Current</i>)
<i>IGBT</i>	Suuritehoinen bipolaaritransistori (engl. <i>Insulated Gate Bipolar Transistor</i>)
<i>LIMM</i>	Laser-intensity modulation method
<i>LIPP</i>	Laser-induce pressure pulse
<i>MLCC</i>	Monikerroksinen keraaminen kondensaattori (engl. <i>Multilayer Ceramic Capacitor</i>)
<i>PCB</i>	Polykloorattu bifenyylä
<i>PP</i>	Polypropeeni
<i>PVC</i>	Polyvinyylikloridi
<i>PWP</i>	Pressure-wave propagation
<i>UPS</i>	Keskeytymätön tehosiirtöjärjestelmä (engl. <i>Uninterrupted power supply</i>)
<i>VSC</i>	IGBT-transistoreita hyödyntävä tasa-/vaihtosuuntaaja (engl. <i>Voltage Source Converter</i>).

1. JOHDANTO

Elektroniikan määrä niin sähköjakelujärjestelmissä kuin jokaisessa kodissakin on kasvanut räjähdysmäisesti viimeisen 10-15 vuoden aikana ja tulee kasvamaan edelleen tulevana vuosina. Tämä tulee näkymään enenevässä määrin sähköverkon jännitteessä yliaaltoina, mikä kasvattaa kondensaattoreiden käyttöä yliaaltojen suotimina. Vaihtovirtajärjestelmän ollessa tänä päivänä vallitseva sähkönsiirtomenetelmä, myös suurin osa sähköenergiatekniikassa käytetyistä kondensaattoreista on suunniteltu vaihtovirtakäyttöä ajatellen. Pitkät meren pohjassa kulkevat sähkönsiirtoyhteydet sekä esimerkiksi avomerelle sijoitettujen tuulivoimapuistojen liittäminen rannikon sähköverkkoon ovat kuitenkin kasvattaneet tasavirtajärjestelmän kysyntää viime vuosina. Kilpailukykyisen tasavirtajärjestelmän tuomisen markkinoille on mahdollistanut nopea tasasuuntauselektroniikan kehittyminen. Nopea ohjauselektroniikka kuitenkin aiheuttaa jännitesäröä sekä suuntaajan tasa- että vaihtovirtapuolelle, jolloin molemmille puolille tarvitaan kondensaattoreita jännitestabiiliuden sekä elektroniikan komponenttien toiminnan varmistamiseksi.

Nykyään sähköenergiatekniikassa tyypillisenä pienjännitekondensaattorina käytetään metalloitua polypropeenikalvoa eristemateriaalina käyttävä ohutkalvokondensaattori. Tämän kondensaattorityypin tasajännitekäytöstä on kuitenkin varsin rajallisesti kokemusta. Tässä työssä tutkittiin kuivien metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden ominaisuuksia tasajännitteellä. Aluksi selvitettiin, mitkä ominaisuudet ovat tärkeitä tasajännitekäyttöä ajatellen. Tämän jälkeen pyrittiin selvittämään ne mittausmenetelmät, jotka haluttujen ominaisuuksien selvittämiseksi olisi mahdollista toteuttaa Tampereen teknillisen yliopiston suurjännitelaboratoriossa.

Luku 2 käsittelee erittäin teoriapainotteisesti sähkökenttiin liittyviä perusilmiöitä sekä niiden matemaattista mallintamista. Luvussa pyritään käymään läpi eristemateriaalien tarkastelemisen kannalta tärkeiden ominaisuuksien perusteita, jotka on usein sähköenergiatekniikan kirjallisuudessa käyty läpi hyvin tiivistetysti. Käsitteet kuten susceptibiliteetti, lineaarinen systeemi, kompleksinen permittiviteetti sekä polarisaatio on syytä ymmärtää hyvin ennen asioiden syvällisempää tarkastelua.

Polymeerit ovat nykyisin todella yleisesti sähköenergiateknisissä kondensaattorisovelluksissa käytettyjä eristeitä. Tästä johtuen kolmannessa luvussa pyritään tiivistetysti käymään läpi polymeerien luokittelua, rakennetta ja ominaisuuksia niin, että sähkötekniikan näkökulmasta katsottuna tärkeät ominaisuudet tulevat esille.

Luvussa esitetään myös elektronivyöteorian periaatteet, mitkä ovat polymeereihin sovellettuina keskeinen teorian osa eristemateriaalin johtavuutta tarkasteltaessa. Luvun lopuksi käydään lyhyesti läpi tulevaisuuden näkökulmia polymeeriteknologiassa nanopolymeerien myötä.

Neljäs luku keskittyy kondensaattoreiden perustoiminnan ymmärtämiseen sekä erilaisten kondensaattorityyppien rakenteeseen ja käyttökohteisiin. Luvussa kondensaattorit luokitellaan neljään kategoriaan: ohutkalvokondensaattoreihin, keraamisiin kondensaattoreihin, elektrolyyttikondensaattoreihin ja superkondensaattoreihin. Lisäksi ohutkalvokondensaattoreista on käsitelty erikseen metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden rakenne, ominaisuudet ja käyttö, mikä on selvästi luvun painopiste ja tärkein osa-alue.

Viidennessä luvussa käydään läpi työssä käytettävät menetelmät ja hyödynnetty laitteisto ja luvussa kuusi hyödynnetään niitä käytännössä mittaamalla kondensaattoreiden vuotovirtaa jännitteen ja lämpötilan funktiona sekä kondensaattoreiden läpilyöntikestoisuutta. Kaikki tässä työssä käytetyt näytteet ovat peräisin ALSTOM Grid Oy:ltä ja kaikki mittaukset on suoritettu Tampereen teknillisen yliopiston suurjännitelaboratoriossa sekä erillisessä ”pannuhuoneessa” syksyn 2010 sekä talven ja kevään 2011 aikana.

2. ERISTEIDEN SÄHKÖSTATIIKKA

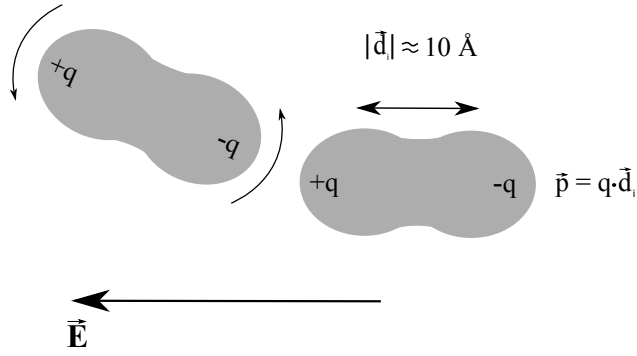
Sähköisten ominaisuuksiensa perusteella materiaalit voidaan jaotella kolmeen ryhmään: johteisiin, puolijohteisiin ja eristeisiin. Johteilla tarkoitetaan nimensä mukaisesti materiaaleja, jotka johtavat hyvin sähkövirtaa. Puolijohteiden johtavuus on useita kertaluokkia metalleja huonompi, ja tyypillisesti, toisin kuin metalleilla, johtavuus kasvaa lämpötilan kasvaessa. Tässä työssä tarkastellaan kuitenkin eristeitä, joiden sähkönjohtavuus on erittäin pieni. Tässä luvussa perehdytään hieman tarkemmin eristeiden käyttäytymiseen sähkökentässä. Työssä yritetään noudattaa erityistä tarkkuutta sähköisten suureiden määritelmässä, toisin sanoen asioissa, jotka kirjallisuudessa esitetään usein varsin väljästi suureiden todellisen merkityksen jäädessä epäselväksi.

2.1 Polarisaatio

Eristeet eroavat johteista siinä, että niissä ei ole käytännössä lainkaan vapaita varauksenkuljettajia. Kaikki varaukset ovat enemmän tai vähemmän sidottuja atomeihin ja molekyyliin. Tällöin ulkoisen sähkökentän vaikutuksesta molekyylien sidotut negatiiviset elektronit pyrkivät liikkumaan kentän suuntaa vastaan ja positiiviset ytimet kentän suuntaan. Varautuneet hiukkaset liikkuvat, kunnes niiden keskinäinen attraktio on yhtä suuri kuin ulkoisen kentän aiheuttama hiukkasia erottava voima. Ulkoinen kenttä siis pääsee tunkeutumaan eristeeseen aiheuttaen molekyylien varausjakauman muutoksen, dipolien muodostumisen ja dipolien orientoitumiseen, mikä osaltaan taas vaikuttaa molekyylien kokeman kentän suuruuteen. Molekyylin varausjakauman muutoksesta aiheutuvan dipolimomentin sekä tämän dipolin orientoitumista on havainnollistettu kuvassa 2.1, missä \mathbf{p}_i on i :n molekyylin dipolimomentti.

Materiaalin käyttäytymisen mallintamiseksi on kuitenkin käytännöllisempää tarkastella useita dipoleja samaan aikaan. Käyttökelpoinen suure mikroskooppisen yhden molekyylin dipolimomentista saadaan, kun tarkastellaan niiden tiheyttä \mathbf{P} , jota yleisesti kutsutaan materiaalin polarisaatioksi. Polarisaation käsitettä voidaan havainnollistaa yhtälön (2.1) avulla.

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Delta v} \sum_m \mathbf{p}_m \right) \quad (2.1)$$



Kuva 2.1: Molekyylin polarisoituminen ja pysyvien dipolien orientoituminen ulkoisen kentän vaikutuksesta

2.2 Gaussin laki eristeissä ja sähkövuon tiheys

Yksi James Clerk Maxwellin muotoilemista sähkömagneettista vuorovaikutusta kuvaavista yhtälöistä on Gaussin laki sähkökentälle ja se kertoo varauksen ja varauksesta aiheutuvan sähkövuon yhteyden: suljetun pinnan S läpi kulkeva sähkökentän \mathbf{E} aiheuttama sähkövuoto on verrannollinen pinnan sisälleen sulkevan varauksen suuruuteen. Sovellettaessa Gaussin lakia eristeisiin on huomioitava, että kaikki varaukset valitun pinnan sisällä otetaan huomioon — pinnan sisällä oleva nettovaraus sekä polarisaatiosta aiheutuva varautuminen. Matemaattisesti laki on esitetty yhtälössä (2.2), missä Q on pinnan S sisällä oleva nettovaraus, Q_P eristemateriaalin polarisaatiosta aiheutuva nettovaraus, ϵ_0 tyhjiön permittiivisyys ja \mathbf{n} pintaa vastaan kohtisuorassa oleva yksikkövektori.

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} da = \frac{1}{\epsilon_0}(Q + Q_P) \quad (2.2)$$

Kun vielä tiedetään, että

$$Q_P = - \oint_S \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} da, \quad (2.3)$$

niin yhdistämällä yhtälöt (2.2) ja (2.3) saadaan Gaussin laki muotoon

$$\oint_S (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \cdot \mathbf{n} da = Q. \quad (2.4)$$

Yhtälöstä (2.4) saadaan määritelmä *sähkövuon tiheydelle* \mathbf{D} ,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.5)$$

mikä siis Gaussin lain mukaisesti integroituna suljetun pinnan S yli on pinnan sisällä olevan nettovarauksen Q suuruinen. On myös huomion arvoista, että sähkövuon tiheydellä ja polarisaatiolla on yhteinen yksikkö. (Reitz *et al.* 1993)

2.3 Suskeptibiliteetti ja suhteellinen permittiivisyys

Kuten aiemmissa kappaleissa todettiin, altistamalla eristemateriaali ulkoiselle kentälle materiaalin erimerkkiset varaukset pyrkivät eri suuntiin, jolloin voidaan sanoa materiaalin polarisoituvan. Se, miten voimakkaasti eristemateriaalin dipolit suuntautuvat kentän mukaan, eli polarisaatioaste, riippuu paitsi kentän voimakkuudesta, myös materiaalin molekyylien kyvystä reagoida kenttään. Toisin sanoen makroskooppiselta tasolta materiaalin käyttäytymistä pystytään hyvin kuvaamaan kokeellisesti todetun relaation, $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$, avulla (engl. *constitutive equation*). Yleensä pätee myös $\mathbf{P}(\mathbf{E}) \rightarrow 0$, kun $\mathbf{E} \rightarrow 0$ eli suurelle osalle eristeistä ulkoisen kentän \mathbf{E} poistaminen aiheuttaa myös polarisaation häviämisen, relaxoitumisen. Poikkeuksen muodostavat niin sanotut ferrosähköiset materiaalit, joihin voidaan sähkökentän avulla synnyttää pysyvä sähköinen momentti. Ferrosähköisiä materiaaleja ei kuitenkaan tarkastella tämän työn puitteissa. Tässä työssä tarkastelluille isotrooppisille ja lineaarisille¹ materiaaleille polarisaation ja kentän suunnan oletetaan olevan sama, mistä päästään yhtälössä (2.6) esitettyyn ulkoisen kentän ja materiaalin polaroituvuuden väliseen riippuvuuteen. Yhtälössä (2.6) $\chi(E)$ on dimensioton *sähköinen suskeptibiliteetti* ja se kuvaa aineen polarisoitumiskykyä.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi(E) \mathbf{E} \quad (2.6)$$

Yhdistämällä yhtälöt (2.6) ja (2.5) saadaan isotrooppiselle materiaalille sähkövuon tiheys \mathbf{D} kirjoitettua muotoon

$$\mathbf{D} = \epsilon_0(1 + \chi(E)) \mathbf{E} = \epsilon(E) \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

missä $\epsilon(E) = \epsilon_0(1 + \chi(E))$ on materiaalin *permittiivisyys*. Permittiivisyyden sijaan on monessa tilanteessa käytännöllisempää puhua materiaalin *suhteellisesta permittiivisyydestä* ϵ_r , mikä määritetään yhtälön (2.8) mukaisesti. Arkikielen puheessa permittiivisyydellä, permittiviteetillä, suhteellisella permittiviteetillä, dielektrisyysvakioilla yms. viitataan kaikilla yleensä aina materiaalin suhteelliseen permittiivisyyteen ϵ_r . Taulukossa 2.1 on esitetty muutamien aineiden suhteellisen permittiivisyyden arvoja. (Reitz *et al.* 1993)

$$\epsilon_r(E) = \frac{\epsilon(E)}{\epsilon_0} = 1 + \chi(E) \quad (2.8)$$

Puhuttaessa permittiivisyydestä ja suskeptibiliteetistä tässä kappaleessa on käytetty merkintää, minkä mukaan arvot ovat riippuvaisia sähkökentän E voimakkuudesta. Kokeellisesti on kuitenkin havaittu, että kentän voimakkuudella ei useiden materiaa-

¹Isotropialla tarkoitetaan tässä yhteydessä sitä, että materiaalin ominaisuudet eivät riipu tarkastelu suunnasta. Lineaarisuus: ks. luku 2.4.1

Taulukko 2.1: Yleisesti käytössä olevien aineiden suhteellisen permittiivisyyden arvoja. (Reitz *et al.* 1993; Nishino 1996; Laboratory 2009)

Materiaali	Suhteellinen permittiivisyys (ϵ_r)
Polypropeeni	2,2
Polyeteeni	2,3
Kvartsi (SiO_2)	4,3
Alumiinioksidi	4,5
Ilma (1 atm)	1,0
Puu	2,5–8,0
Muuntajaöljy	2,2
Paperi (kuiva)	1,8
Paperi (impregnoitu muuntajaöjyyn)	3,6
Tantaalioksidi	27,6
Alumiinioksidi	9,3–11,5
Kiille	5–7
Bariumtitanaatti	>10 000
Lasi	5–10

lien kohdalla ole paljoakaan merkitystä todella suuria kenttiä lukuun ottamatta. Sen sijaan, kuten myöhemmin tässä luvussa tullaan huomaamaan, sekä permittiivisyyden että susceptibiliteetin suuruudet riippuvat sähkökentän taajuudesta ω .

2.3.1 Väliaineen varastoima energia

Gaussin laki, yhtälö (2.4), voidaan divergenssin avulla kirjoittaa myös muotoon

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}. \quad (2.9)$$

Yhtälöstä (2.9) nähdään, että sähkökentän voimakkuus isotrooppisessa, lineaarisessa ja homogeenisessa eristemateriaalissa on tyhjiötä pienempi, sillä $\epsilon_r > 1$. Kentän suuntaisesti orientoituneet aineen pysyvät ja kentän synnyttämät dipolit kumoavat osittain ulkoisen kentän eristeen sisällä. Polarisoituminen siis varastoi energiaa materiaaliin. Tätä aineeseen sitoutunutta sähköstaattista energiaa voidaan kuvata yhtälön (2.10) mukaisesti, mistä nähdään, että eriste kykenee varastoimaan enemmän energiaa kuin tyhjiö. Ehkä yleisimpiä sähköstaattisen energian sovelluksia ovat kondensaattorit, joissa väliaineen suurempi suhteellinen permittiivisyys kasvattaa kapasitanssin ϵ_r -kertaiseksi. (Reitz *et al.* 1993; Helgeson 2000)

$$W = \frac{1}{2} \int_V \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \, dv = \epsilon_r \int_V \epsilon_0 E^2 \, dv, \quad (2.10)$$

2.4 Eristeet värähtelevissä kentissä

Edellä on kuvattu staattista sähköistä vuorovaikutusta eristeissä soveltaen Gaussin lakia sähkökentälle. Monissa tapauksissa eristemateriaalissa vaikuttava sähkökenttä ei kuitenkaan ole staattinen vaan harmonisesti värähtelevä. Tiedetään myös, että suureet kuten permittiivisyys ϵ , johtavuus σ ja susceptibiliteetti χ ovat taajuuden funktioita, mikä pakottaa laajentamaan tarkastelun taajuustasoon. Tässä kappaleessa pyritään matemaattisin keinoin, fysikaalinen todellisuus huomioon ottaen, hieman käsittelemään suureiden taajuseriippuvuutta, dispersiota.

2.4.1 Systeemin lineaarisuus ja fysikaalinen systeemi

Usein puhutaan materiaalin lineaarisuudesta selittämättä tarkemmin, mitä asialla tarkoitetaan. Monesti lineaarisuus käsitteenä redusoidaan tarkoittamaan kuhunkin tilanteeseen sopivaa "mukavaa käyttäytymistä". Lineaarinen systeemi voidaan eristeiden tapauksessa määrittää siten, että tietynlainen ärsytys $I(t)$ saa materiaalissa aikaan vastareaktion $O(t)$ yhtälön (2.11) mukaisesti, missä $R(t)$ on ärsykkeestä riippumaton vastefunktio.

$$O(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} R(t-t')I(t') dt' \quad (2.11)$$

Konvoluutioteoreeman mukaisesti lineaarinen ärsykkeen ja vasteen yhteys voidaan taajuustasossa kirjoittaa muotoon

$$\tilde{O}(\omega) = \tilde{R}(\omega)\tilde{I}(\omega), \quad (2.12)$$

missä $\tilde{O}(\omega)$, $\tilde{R}(\omega)$ ja $\tilde{I}(\omega)$ ovat yhtälössä (2.11) esitettyjen vastaavien aikatason funktioiden *Fourier-muunnoksia*. Näin määritellyn lineaarisen systeemin vaste on siis taajuustasossa yksinkertaisesti suoraan verrannollinen ulkopuoliseen ärsykkeeseen verrannollisuuskertoimen kautta kertoimen ollessa vastefunktion Fourier-muunnos. (Reitz *et al.* 1993)

Toinen systeemin lineaarisuuden määritelmästä seuraava ominaisuus on se, että ärsykkeen ja vasteen riippuvuus voidaan kirjoittaa lineaarisen ja vakiokertoimisen N -asteisen differentiaaliyhtälön muotoon (ks. 2.13). Lineaarisen systeemin vastetta ulkoiseen ärsykkeeseen voidaan siis kuvata lineaarisella ja vakiokertoimisella differentiaaliyhtälöllä ja päinvastoin.

$$\sum_{n=0}^N a_n \frac{d^n}{dt^n} O(t) = I(t) \quad (2.13)$$

Lisäksi täytyy ottaa huomioon, että todellinen systeemi on aina reaalin eli edellä

johdettu teoria on sovitettava vastaamaan käytäntöä. Ensinnäkin tämä tarkoittaa sitä, että fysikaalinen eli reaalinen ärsyke ei voi tuottaa kuin reaalisen ulostulon. Tästä johtuen vastefunktion $R(t)$ on oltava aina reaalinen ($R(t) \in \mathbb{R}, \forall t$). Toisena fysikaalisen systeemin oletetaan olevan kausaalinen eli systeemi ei reagoi ennen ärsykkeen ilmenemistä. Toisin sanoen $R(t) = 0$, kun $t < 0$. Kolmanneksi äärellinen ärsyke tuottaa aina äärellisen vasteen eli vaste on vaimeneva. Fysikaalista ja lineaarista systeemiä havainnollistava esimerkki on esitetty seuraavassa. (Reitz *et al.* 1993)

Näin määritellyn lineaarisuuden nojalla esimerkiksi yksinkertainen rinnankytketty RC-piiri on lineaarinen, vaikka usein kuuleekin puhuttavan epälineaarisuuksista lisättäessä piiriin kondensaattoreita tai keloja. Kyseisen piirin virran ja jännitteen riippuvuutta voidaan kuvata lineaarisella 1. kertaluokan differentiaaliyhtälöllä, jonka ratkaisu saadaan yhtälön (2.11) muotoiseksi. Tällöin huomataan Ohmin lain pätevän, kun taajuustasossa virran ja jännitteen verrannollisuuskertoimeksi saadaan vastefunktion Fourier-muunnos $\tilde{R}(\omega)$, mikä itse asiassa on kondensaattorin ja vastuksen rinnankytkennän impedanssi. Epälineaarisuuksia todelliseen piiriin tuottaa se, etteivät komponentit koskaan toimi täsmälleen niitä kuvaavien yhtälöiden osoittamalla tavalla. Itse piiri on kuitenkin matemaattisen määritelmän mukaisesti lineaarinen. Tarkemmin kyseistä esimerkkiä voi tarkastella lähteestä (Reitz *et al.* 1993).

2.4.2 Polarisaatio harmonisena värähtelynä

Yksi tapa kuvata eristemateriaalin käyttäytymistä sähkökentässä on harmonisen värähtelijän malli. Siinä materiaalin sidottujen elektronien ja ytimien välillä vallitsevaa voimaa kuvataan klassisen ja lineaarisen mallin mukaisesti. Tätä vaimenevaa värähtelijää voidaan kuvata differentiaaliyhtälöllä

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{qE_m}{m}, \quad (2.14)$$

missä q on hiukkasen varaus, m hiukkasen massa, γ vaimenemisvakio ja $\omega_0^2 = k/m$ vaimenemattoman värähtelijän ominaistaajuus jousivakiolla k . *Lorentzin kaviteetin* mukaisesti (Reitz *et al.* 1993) yksittäisen varauksen kokemaksi molekulaariseksi kentäksi E_m isotrooppiselle ja lineaariselle materiaalille saadaan

$$E_m = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P, \quad (2.15)$$

missä vektorinotaatio kentän ja polarisaation kohdalla on jätetty pois, sillä tässä tapauksessa niiden oletetaan olevan yhdensuuntaiset. Lisäksi voidaan hyvällä syyllä olettaa, että esimerkiksi tasokondensaattorin tapauksessa molekulaarisen kentän spatiaalinen vaihtelu atomitasolla on häviävän pientä eikä sen huomiotta jättäminen näin ollen muuta tuloksia. (Reitz *et al.* 1993)

Kuvan 2.1 mukaisesti yksittäisen varauksen aiheuttama polarisaatio $\mathbf{p} = q \cdot \mathbf{d}$,

joten varaustiheyden ollessa N kokonaispolarisaatioksi P saadaan

$$P = Nqd. \quad (2.16)$$

Huomioimalla yhtälöt (2.15) ja (2.16) differentiaaliyhtälö (2.14) saadaan muotoon

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + \gamma \frac{dP}{dt} + \omega_0^2 P - \frac{\omega_p^2 P}{3} = \epsilon_0 \omega_p^2 E_m(t), \quad (2.17)$$

missä $\omega_0^2 = Nq^2/\epsilon_0 m$. (Reitz *et al.* 1993)

Yhtälö (2.17) on lineaarinen ja vakiokertoiminen differentiaaliyhtälö. Luvussa 2.4 esitettyjen perustelujen mukaisesti sähkökentän ja polarisaation välinen yhteys voidaan kirjoittaa yhtälön (2.11) mukaisesti tai suoraan konvoluutioteoreemaa hyväksi käyttäen muotoon

$$\tilde{P}(\omega) = \tilde{R}(\omega) \tilde{E}(\omega), \quad (2.18)$$

missä

$$\tilde{R}(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{(-i\omega)^2 + \gamma(-i\omega) + \omega_0^2 - \frac{\omega_p^2}{3}}. \quad (2.19)$$

Kun tiedetään, että polarisaation ja sähkökentän välistä riippuvuutta voidaan kuvata kullekin materiaalille ominaisella susceptibiliteetillä $\tilde{\chi}$, niin itse asiassa nyt

$$\tilde{R}(\omega) = \tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}'(\omega) - i\tilde{\chi}''(\omega). \quad (2.20)$$

Materiaalin vastefunktiota taajuustasossa vastaa siis kompleksinen susceptibiliteetti $\tilde{\chi}(\omega)$. Yhtälö (2.19) voidaan helpohkosti saattaa muotoon

$$\frac{\tilde{\epsilon}_r - 1}{1 + \frac{\tilde{\epsilon}_r - 1}{3}} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (2.21)$$

missä $\tilde{\epsilon}_r = 1 + \frac{\tilde{\chi}}{\epsilon_0}$ on jo aiemmin käsitelty materiaalin suhteellinen permittiivisyys. Näin ollen susceptibiliteetin taajuusriippuvuus aiheuttaa sen, että myös permittiivisyys on riippuvainen taajuudesta. Lisäksi on huomattava, että molemmat suureet ovat kompleksisia. Yhtälö (2.21) kertoo siis yhteyden makroskooppisen permittiivisyyden ja aineen varattujen hiukkasten välillä. Yleisesti kyseisen riippuvuuden osoittavaa yhtälöä kutsutaan *Clausius-Mossotti-yhtälöksi*. Mikäli kyseinen riippuvuus halutaan saattaa yleisesti tunnetumpaan muotoon, on tehtävä muutamia lisäoletuksia. Jos siis oletetaan, että kaikki liikkuvat hiukkaset ovat elektroneja eri orbitaaleilta, on kaikilla hiukkasilla sama massa ja varaus, mutta erisuuret "jousivoimat". Näillä oletuksilla yhtälö (2.21) voidaan kirjoittaa muotoon

$$\frac{\tilde{\epsilon}_r - 1}{\tilde{\epsilon}_r + 2} = \frac{1}{3} \omega_p^2 \sum_i \frac{f_i}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i \omega}, \quad (2.22)$$

missä $f_i = N_i/N$ on värähtelijätyypin—esimerkiksi tietyn atomin tietyn orbitaalien elektronit—prosentuaalinen osuus kaikista värähtelijöistä. (Reitz *et al.* 1993)

2.4.3 Kompleksinen permittiviteetti

Ymmärtääksemme paremmin monien mittalaitteiden antamia tuloksia ja eristeiden käyttäytymistä sähkökentissä, on perehdyttävä vielä hiukan tarkemmin susceptibiliteetin, ja sitä kautta permittiviteetin, fysikaaliseen merkitykseen. Oletetaan jälleen, että tutkittava materiaali on lineaarinen, homogeeninen, ei-magneettinen ja isotrooppinen sekä kenttä $E \propto e^{i\omega t}$. Tällöin näennäisesti eristeen yli kulkevan virran tiheys taajuustasossa saadaan *Ampèren laista* muotoon

$$\nabla \times \mathbf{H} = \underbrace{\sigma \mathbf{E}}_{\text{Kentän aiheuttama vuotovirta}} + \underbrace{\epsilon_0 i \omega \mathbf{E}}_{\text{Vacuum displacement current}} + \underbrace{i \omega \mathbf{P}}_{\text{Polarisaatiovirta}}. \quad (2.23)$$

Yhtälön (2.23) keskeisin termi (engl. *Vacuum displacement current*) ei ole täysin yksiselitteinen eikä suomenkielistä vastinetta termille oikein ole. Karkeasti sen voi kuvitella kuvaavan vastakkaisille elektrodeille kertyvien varausten aiheuttamaa kontribuutiota elektrodien välillä olevaan sähkövuon tiheyteen D tyhjiössä (ks. yhtälö (2.5)). Oman kontribuutionsa sähkövuon tiheyteen tuo polarisaatio, joka voidaan tässä tapauksessa karkeasti jakaa kahteen osaan: nopeaan ja hitaaseen polarisaatioon yhtälön (2.24) mukaisesti. Nopea osa seuraa kentän muutoksia, kun taas hidas osa koostuu sähkökentän $\hat{\mathbf{E}}(\omega)$ sekä vastefunktion $\hat{R}(\omega)$ tulosta.

$$\hat{\mathbf{P}}(\omega) = \underbrace{\epsilon_0 \chi_e \hat{\mathbf{E}}(\omega)}_{\text{Nopea polarisaatio}} + \underbrace{\epsilon_0 \hat{R}(\omega) \hat{\mathbf{E}}(\omega)}_{\text{Hidas polarisaatio}} \quad (2.24)$$

Yhtälöitä (2.20) ja (2.24) hyväksikäyttäen virrantiheys $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}$ voidaan nyt kirjoittaa uuteen muotoon ja järjestellä termejä uudelleen, jolloin saadaan

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}} &= \sigma \hat{\mathbf{E}}(\omega) + \epsilon_0 i \omega \hat{\mathbf{E}}(\omega) + i \omega \left(\epsilon_0 \chi_e \hat{\mathbf{E}}(\omega) + \epsilon_0 (\chi'(\omega) - i \chi''(\omega)) \hat{\mathbf{E}}(\omega) \right) \\ &= i \omega \epsilon_0 \left\{ \underbrace{\overbrace{1 + \chi_e}^{=\epsilon_\infty} + \chi'(\omega)}_{\text{Kapasitiivinen virta}} - i \underbrace{\left(\frac{\overbrace{\sigma}^{\text{Johtumishäviöt}}}{\epsilon_0 \omega} + \overbrace{\chi''(\omega)}^{\text{Dielektriset häviöt}} \right)}_{\text{Resistiivinen virta}} \right\} \hat{\mathbf{E}}(\omega). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Tästä nähdään selvästi miten eristeen yli kulkeva virta voidaan jakaa kapasitiiviseen ja resistiiviseen komponenttiin. Lisäksi nähdään, että molemmat virran komponentit voidaan jakaa vielä erikseen kahteen osaan. Kapasitiivinen virta koostuu kentän mukana värähtelevästä osasta ϵ_∞ sekä kenttää jälkeen jäävästä vastefunktion osasta $\chi'(\omega)$. Resisttiivisen häviövirran ensimmäinen osa on vuotovirroista aiheutuvia johtumishäviöitä ja toinen osa dipolien ja molekyylien orientoitumisesta aiheutuvia kitkahäviöitä. Mikäli kapasitiivisen virran osuutta kuvataan yhdellä termillä ϵ' ja resistiivistä termillä ϵ'' , saadaan yhtälö (2.25) uuteen muotoon yhtälön (2.26) mukaisesti, missä aineen polarisoitumisen aiheuttamat muutokset systeemin läpi kulkevaan virtaan on sisällytetty yhteen termiin nimeltä *kompleksinen suhteellinen permittiviteetti* $\hat{\epsilon}_r$. (Helgeson 2000)

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}} &= i\omega\epsilon_0(\epsilon' - i\epsilon'')\hat{\mathbf{E}}(\omega) \\ &= i\omega\epsilon_0\hat{\epsilon}_r\hat{\mathbf{E}}(\omega)\end{aligned}\tag{2.26}$$

2.5 Polarisaatiomekanismeja

Aiemmin tässä luvussa todettiin, miten sähkökenttä pääsee tunkeutumaan eristeeseen, ja kuinka eristeen polarisoituminen heikentää kenttää eristeen sisällä. Kappaleessa 2.4.3 polarisaatio lisäksi jaettiin karkeasti nopeaan ja hitaaseen polarisaatioon. Jaon fysikaalista taustaa ei tuolloin pyritty sen enempää selittämään. Tässä työssä ja tässä kappaleessa polarisaatiomekanismit on jaettu neljään eri kategoriaan: elektroni-, ioni- ja orientaatiopolarisaatio sekä siirtyvät varaukset. Seuraavassa esitetty jako on yksi vaihtoehto, joka ei suinkaan ole aina täysin yksikäsitteinen.

2.5.1 Elektronipolarisaatio

Elektronipolarisaatiolla tarkoitetaan kappaleessa 2.4.2 esitettyä tapausta, missä ulkoinen kenttä aiheuttaa yksittäisten atomien ja molekyylien varausjakauman muutoksen ytimien ja elektronien pyrkiessä vastakkaisiin suuntiin. Tällöin atomin dipolimomentti \mathbf{p} voidaan kirjoittaa muotoon

$$\mathbf{p} = \alpha\epsilon_0\mathbf{E}_m,\tag{2.27}$$

missä α on atomin kokemasta molekulaarisesta kentästä \mathbf{E}_m riippumaton polaroituvuus. Yksittäisen atomin tapauksessa lokaali kenttä on yhtä suuri ulkoisen kentän \mathbf{E}_0 kanssa. Coulombin lain mukaisesti ydin ja elektronit vetävät toisiaan puoleensa yhtä suurella voimalla kuin ulkoinen kenttä pyrkii niitä erottamaan. Mikäli atomin halkaisija on a sekä järjestysluku Z ja varausjakauman painopiste on siirtynyt etäisyydelle

\mathbf{d} atomin keskipisteestä elektronitiheyden ollessa vakio, voidaan voimat kirjoittaa yhtä suuriksi

$$E_0 Z e = \frac{d^3}{a^3} \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 d^2}, \quad (2.28)$$

mistä saadaan kuvassa 2.1 esitetyn dipolimomentin määritelmän $\mathbf{p}_i = q\mathbf{d}_i$ mukaisesti

$$\mathbf{p} = Z e \mathbf{d} = \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}_0, \quad (2.29)$$

missä $\alpha = 4\pi a^3$. (Myers 1997)

Elektronipolarisaatio on nopein polarisaatioprosessi ja tyypillisesti sen resonanssitaajuus on luokkaa $10^{15} - 10^{18} \text{ Hz}$. Käytännössä sähkötekniikan sovelluksissa tällaisia taajuuksia ei esiinny, joten se on aina mukana tarkasteluissa. Elektronipolarisaation muutokset näkyvät optisilla taajuuksilla tehtävillä tutkimuksilla tarkasteltaessa esimerkiksi elektronipolarisaation vaikutusta materiaalien taitekertoimeen.

2.5.2 Ionipolarisaatio

Ioniyhdisteiden polarisaatiomekanismien tarkastelu ulkoisen kentän vaikutuksessa eroaa hieman elektronipolarisaation tarkastelusta. Esimerkiksi ei-polaarinen timantti ja polaarinen natriumkloridi (NaCl) ovat molemmat läpinäkyviä eristeitä, joiden sähköiset ominaisuudet kuitenkin eroavat toisistaan. Elektroneihin verrattuna ionit ovat raskaita ja hitaita eivätkä pysty seuraamaan vaihtelevaa sähkökenttää yhtä nopeasti kuin elektronit. Täten jo näkyvällä taajuuskaistalla ionien vaikutus polarisaatioon on merkityksettömän pientä. Timantin ja NaCl :n käyttäytyminen matalilla taajuuksilla on kuitenkin erilaista. Esimerkiksi infrapuna-alueella polaarilla NaCl :lla on nähtävissä resonanssia, jota timantilla ei havaita. (Myers 1997)

Ionisen luonteensa vuoksi polaaristen materiaalien sähköisten ominaisuuksien tarkasteleminen joudutaan jakamaan kahteen osaan. Na^+ - ja Cl^- -ionien ollessa erimerkkisiä, materiaali käyttäytyy eri tavalla pitkittäisen ja poikittaisen optisen kentän tapauksessa. Pitkittäisellä kentällä tarkoitetaan käytännössä sitä, että koko materiaaliin kohdistuva optisella taajuudella värähtelevä sähkökenttä \mathbf{E} on sama kaikkialla materiaalissa. Poikittainen kenttä taas voidaan aikaansaada valaisemalla materiaalia valonlähteellä. Tällöin kulkusuuntaansa poikittaisesta sähkö- ja magneettikentästä muodostuvan valon kulkiessa materiaalissa, sähkökentän suunta vaihtelee kulkusuunnassa valon aallonpituuden mukaan. Samaan aikaan vastakkaismerkkiset ionit reagoivat eri tavalla sähkökenttiin. Ottamalla huomioon sekä pitkittäis- että poikittaissuuntaiset polarisaatiomekanismit saadaan läpinäkyvälle polaarille materiaalille kapea taajuuskaista, millä materiaali heijastaa valoa erittäin voimakkaasti. Tässä työssä ei käytetä vahvasti polaarisia materiaaleja, joten ionipolarisaation vaikutusta ei ole tarpeen selvittää tarkemmin. Kuitenkin joskus puhutaan ionipolarisaation

tilalla *atomipolarisaatiosta*, jolla tarkoitetaan atomien positiivisten ytimien liikkumista sähkökentän mukana. Molemmissa tapauksissa on periaatteessa kyse samasta asiasta eli kokonaisten atomien tai ionien liikkeistä, joten niiden rajataajuuskin on tällöin samaa luokkaa $10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}$. (Myers 1997)

2.5.3 Orientaatiopolarisaatio

Epätasainen varausjakauma aiheuttaa molekyyliin pysyvän dipolimomentin. Materiaalin molekyylien omaavat pysyvät dipolimomentit voivat kaasuissa ja toisinaan myös kiinteissä aineissa vaikuttaa voimakkaasti materiaalin sähköisiin ominaisuuksiin. Sähkökentän vaikutuksesta molekyylit orientoituvat uudelleen vaikuttaen koko materiaalin polarisaatioon. On kuitenkin pidettävä mielessä, että *NTP*-olosuhteissa suurin pysyvän dipolimomentin omaavien molekyylien orientaatioon vaikuttava tekijä on kaoottinen lämpöliike. Lisäksi on muistettava, että luvussa 2.5.1 esitetty elektronipolarisaatio vaikuttaa edelleen molekyyliessä. Ottamalla huomioon elektronipolarisaatio, ytimien liike ja mahdollinen pysyvä dipolimomentti saadaan molekyylin kokonaispolaroituvuudeksi

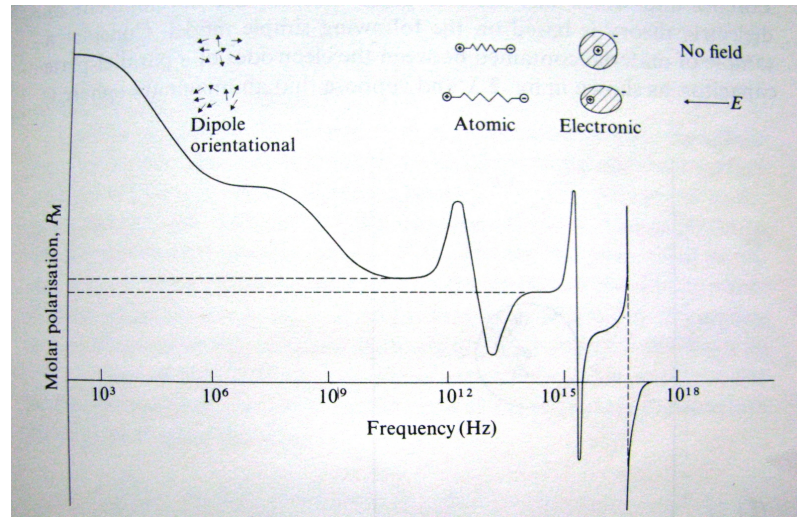
$$\alpha_{tot} = \frac{\mathbf{p}_{dipoli}^2}{3k_B T} + \alpha_{elektonit} + \alpha_{ytimet}, \quad (2.30)$$

missä ensimmäinen termi on sähköinen vastine Curien lain magneettiselle dipolille. Mitä suurempia molekyylit ovat ja mitä tiheämpää materiaali on, sitä heikompi on luonnollisesti dipolien orientoitumisen vaikutus, sillä orientaation muuttuminen vaati koko molekyylin pyörähtämistä. Tämä viestisi esimerkiksi siitä, että erittäin suuria molekyyliä sisältävissä polymeereissä orientaatiopolarisaation vaikutus jäisi pieneksi. Riittävän matalissa lämpötiloissa molekyylit menettävät kokonaan kykynsä liikkua eikä dipolien uudelleenjärjestymistä enää havaita. Myös tietyn taajuuden yläpuolella molekyylit eivät enää ehdi mukaan ja orientaatiopolarisaation vaikutus voidaan jättää huomioimatta. (Myers 1997; Helgeson 2000)

2.5.4 Siirtyvät varaukset

Siirtyvien varausten aiheuttama materiaalin polarisoituminen (engl. *hopping charge carrier polarization*, *interfacial polarization*, *space charge polarization*) on myös polarisoitumisen yksi muoto. Siinä suurimman osan ajastaan paikallaan pysyvät varauksenkuljettajat, elektronit ja ionit, saattavat ulkoisen kentän vaikuttaessa lämpöliikkeen vuoksi siirtyä pieniä matkoja ”hyppäämällä” niiden liikkumista rajoittavan potentiaalivallin yli. On tärkeää huomioda, että nimenomaan lämpöliike aiheuttaa tämän johtavuuden ja polaroituvuuden välimaastoon luokiteltavan ilmiön, joka ilmenee erityisesti tasajännitteillä. Tämän kaltaista polarisaatiota on havaittavissa

erityisesti johteissa sekä kosteissa materiaaleissa kuten lasissa, kiilteessä sekä rakeisissa materiaaleissa kuten hiekassa. Myös tässä työssä käytetyissä polymeereissä siirtyvillä varauksilla on vaikutusta mittaustuloksiin. Tätä niin sanottua avaruusvarauksen kertymistä käsitellään tarkemmin luvussa 3. Eri polarisaatioprosessien dispersio on nähtävissä kootusti kuvassa 2.2. (Helgeson 2000; Blythe 1979)

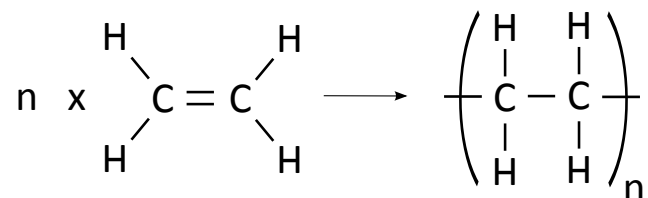


Kuva 2.2: Molekulaarisen polarisaation dispersio. (Blythe 1979)

3. POLYMEERIT

Luvussa 2 keskityttiin yleisesti eristemateriaalien käyttäytymiseen sähkökentissä sekä tavallisimpien käsitteiden määrittelyyn. Tässä luvussa käydään läpi lyhyesti polymeerien monisäikeinen luokittelu ja sähkötekniikassa yleisesti eristemateriaaleina käytettyjen polymeerien rakenne sekä tärkeimmät ominaisuudet. Luvun lopussa kerrotaan hieman, miten polymeerien sähköisiin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa lisäämällä polymeereihin nanopartikkeleita. Aiheena sekä rakenteena polymeerit ovat varsin monisäikeisiä ja paremman kokonaiskuvan saamiseksi lukijaa kehoitetaan perehtymään tarkemmin lähteisiin (Fried 2007) ja (Dissado ja Fothergill 1991).

Polymeerillä tarkoitetaan materiaalia, jonka molekyylit koostuvat pienemmistä identtisistä molekyyleistä eli monomeereistä, jotka ovat liittyneet yhteen muodostaen yhden pitkän ketjun. Yksinkertaisin ja yleisimmin käytössä oleva esimerkki polymeeristä on kuvassa 3.1 nähtävissä oleva polyeteeni, joka koostuu yhteen liittyneistä eteenimolekyyleistä. Polymerisaatiossa eteenin kaksoissidos katkeaa ja molekyylit liittyvät toisiinsa muodostaen pitkän polyeteenimolekyylin. Polymeraatioasteella taas tarkoitetaan sitä, miten pitkän rakenteen molekyylit muodostavat.



Kuva 3.1: Useista eteenimolekyyleistä muodostunut polyeteeni

3.1 Polymeerien luokittelu

3.1.1 Kestomuovit ja kertamuovit

Polymeerit voidaan luokitella useiden eri ominaisuuksien perusteella. Esimerkkejä eri luokista ovat polymerisaatioprosessin, ketjurakenteen, muovattavuuden sekä käyttökohteen mukaan jaoteltavat polymeerit. Kaikki polymeerit voidaan kuitenkin jaotella kahteen pääryhmään: kestumuoveihin (engl. *thermoplastics*) ja kertamuoveihin (engl. *thermosets*). Kestumuovit voidaan sopivassa lämpötilassa ja paineessa muotoilla aina uudelleen, mikä tekee niistä käytössä kierrätettäviä materiaaleja. Kestomuovien polymeeriketjut ovat pitkiä ja ketjujen väliset sidokset heikkoja. Lämpötilan

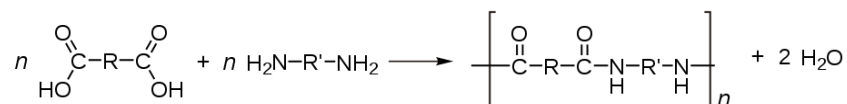
noustessa ketjujen väliset sidokset heikkenevät edelleen ja muovi sulaa matalissakin lämpötiloissa. Esimerkkejä kestonuoveista ovat esimerkiksi polyolefiinit (tai polyalkeenit) kuten polyeteeni sekä polypropeeni, joiden monomeereinä on yksinkertaisia alkeeneja C_nH_{2n} . Käyttökohteita kestonuoveille on useita elintarvikepakkauksista ja materiaalikuiduista aina sähköisiin eristeisiin, kuten tässä työssä käytettyihin kondensaattoreihin. (Fried 2007)

Kertamuovit sen sijaan on saatu muodostettua lämpökäsittelyn ja/tai katalyyttien avulla siten, että niiden polymeeriketjut ovat yhdistyneet toisiinsa voimakkailla kovalenttisilla tai fysikaalisilla sidoksilla. Muodostunut polymeeri on yleensä erittäin stabiili, jolloin se kestää hyvin korkeita lämpötiloja sekä kemikaaleja. Tarpeeksi korkeissa lämpötiloissa rakenne hajoaa eikä kertamuoveja täten voida samalla tavalla muovata uudelleen kestonuovien tapaan. Esimerkkejä kertamuoveista ovat epoksi ja saturoimattomat polyesterit. Esimerkiksi epoksia käytetään monissa tilanteissa tiivisteenä sen hyvän kiinnittymiskykynsä ansiosta. (Fried 2007)

Polymeerejä, joiden ketjut ovat liittyneet yhteen voimakkaasti vain harvoista kohdin, kutsutaan *elastomeereiksi*. Ominaisuuksiltaan elastomeerit ovat kesto- ja kertamuovien välillä. Ne kestävät hieman esimerkiksi mekaanista venymistä molekyylien sidosten rikkoutumatta, mutta sidosten rikkouduttua eivät kuitenkaan palaudu enää alkuperäiseen muotoonsa. Elastomeeriksi lukeutuu esimerkiksi synteettinen kumi, jota käytetään esimerkiksi auton renkaissa luonnon kumiin sekoitettuna. (Fried 2007)

3.1.2 Polymerisaatiomekanismi

Tapahtumaa, jonka seurauksena polymeeri muodostuu monomeereistä, kutsutaan polymerisaatioksi. Perinteisesti polymerisaatioprosessi on jaoteltu kahteen pääluokkaan: additioreaktioon ja kondensaatioreaktioon. Additioreaktiossa kaksi tai useampia molekyyliä liittyy yhteen muodostaen uuden molekyylin ilman, että prosessin aikana menetetään atomeita. Täten muodostunut molekyyli sisältää kaikki lähtöaineiden molekyylien atomit. Kondensaatioreaktiossa sen sijaan polymeerimolekyylin lisäksi muodostuu pieni määrä sivutuotetta kuten vettä, kaasua (esim. metaania) tai suoloja. Aiemmin mainitut polyeteeni ja polypropeeni muodostuvat additioreaktion mukaisesti ja esimerkiksi nailon 6-6 kuvassa 3.2 nähtävän kondensaatioreaktion mukaisesti. (Fried 2007; Wikipedia 2011a)



Kuva 3.2: Yksinkertainen nailon 6-6:n kondensaatioreaktion mukainen polymerisaatioprosessi, missä sivutuotteena syntyy vettä. (Wikipedia 2011a)

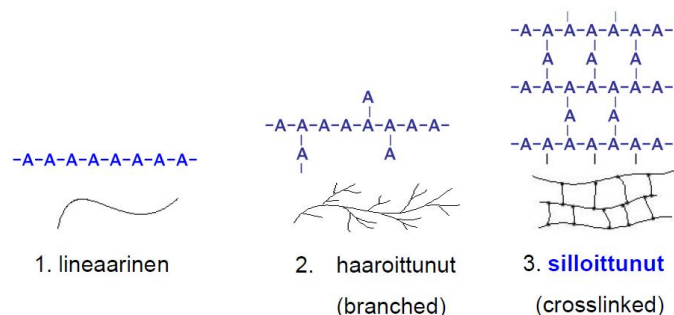
Uudempi tapa nimetä polymeerit polymerisaatioprosessin mukaan hyödyntää

reaktiokinetiikkaa. Tällä tapaa polymeerit on jaoteltu ketjupolymeereihin, joissa pitkät polymeerimolekyylit muodostuvat reaktion alkuvaiheessa (engl. *Chain-growth polymerization*) ja askelpolymeereihin, joissa ketjut muodostuvat pikkuhiljaa ja vasta reaktion loppuvaiheilla yhdistyvät pitkiksi ketjuiksi (engl. *Step-growth polymerization*). Suurin osa kondensaatiopolymeereistä on step-growth-tyyppisiä ja additiopolymeereistä chain-growth-tyyppisiä, mutta olemassa on myös useita poikkeuksia. (Fried 2007)

3.1.3 Kemiallinen rakenne

Vaihtoehtoja pitkäketjuisten polymeerien atomaariselle konfiguraatiolle on monia. *Homoketjuisilla* polymeereillä tarkoitetaan rakennetta, missä polymeerin pääketju koostuu vain yhden alkuaineen atomeista. Tärkein homoketjuisten polymeerien ryhmä on orgaaniset homoketjuiset polymeerit, joissa pääketju koostuu ainoastaan hiiliatomeista. *Heteroketjuisten* polymeerien pääketju sen sijaan sisältää useampia atomeja. Tällaisia polymeerejä ovat esimerkiksi polyeetterit, joissa hiili ja happi vuorottelevat pitkin pääketjun rakennetta. (Fried 2007)

Sekä homo- että heteroketjuiset polymeerit kuitenkin koostuvat lähtökohtaisesti vain yhdestä toistuvasta monomeeristä, joten ne kuuluvat niin sanottuihin *homopolymeereihin*. Mikäli polymeerimolekyyli koostuu useammasta kuin yhdestä monomeeristä, kutsutaan sitä *kopolymeeriksi*. Edelleen kopolymeeri voi olla esimerkiksi vuorottainen, satunnais- tai lohkokopolymeeri riippuen monomeerien toistumisfrekvenssistä pääketjussa. Pääketjun atomien lisäksi luokittelua voidaan jatkaa sen mukaan, sisältääkö pääketju vain yksöissidoksia (polyalkyleenit) vai myös kaksois- (polyalkenyleenit) tai kolmoissidoksia (polyalkynyleenit). Lisäksi vielä sekä homo- että kopolymeerit voidaan jaotella kuvan 3.3 mukaisesti ketjun haarauneisuuden perusteella lineaarisiin, haaroittuneisiin ja silloittuneisiin polymeereihin, joiden ominaisuudet poikkeavat jälleen toisistaan. (Fried 2007)

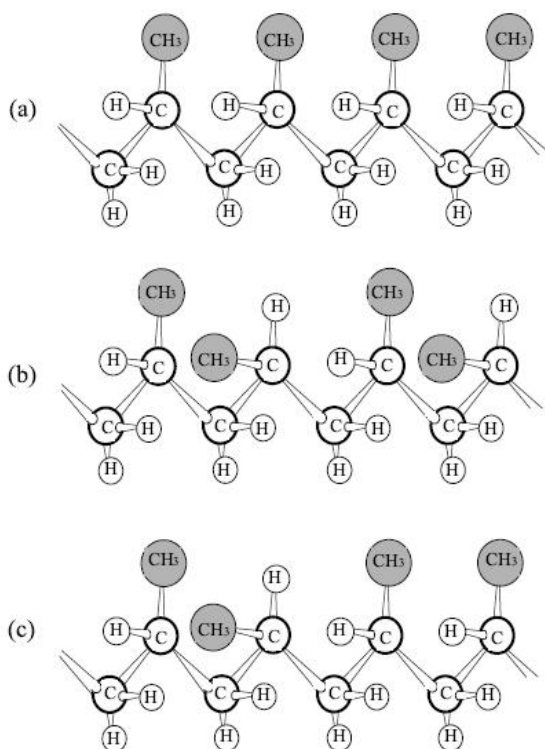


Kuva 3.3: Polymeerin jaottelu 1. lineaarisiin, 2. haarauneisiin (engl. *Branched*) ja 3. silloittuneisiin (engl. *Crosslinked*) rakenteisiin. (Mikkonen ja Hukka 2010)

3.1.4 Polymeerien taktisuus

Polymeerien taktisuudella tarkoitetaan substituenttien konfiguraatiota pääketjun suhteen. Tällöin puhutaan kolmesta konfiguraatiosta: *isotaktinen*, *syndiotaktinen* ja *ataktinen* polymeeri. Isotaktisella polymeerillä tarkoitetaan rakennetta, missä kaikki substituentit ovat ryhmittyneet pääketjun samalle puolelle. Syndiotaktisessa polymeerissä substituentit ovat ryhmittyneet säännöllisesti vuorotellen pääketjun tason vastakkaisille puolille. Ataktisesta polymeeristä puhutaan, kun substituentit ovat sijoittuneet satunnaisesti pääketjun tason ympärille. Parhaiten taktisuuden käsitteeseen pääsee käsiksi kuvan 3.4 avulla, missä eri rakenteet on piirretty näkyviin. Huomionarvoista on myös, että taktisuus on stereoisomerian laji, jolloin atomien konfiguraatiota molekyylissä ei voi muuttaa esimerkiksi syndiotaktisesta isotaktiseksi sidoksia rikkomatta. (Fried 2007)

Polymeerien nimeämistä voitaisiin jatkaa lähes loputtomiin. Luokittelun monipuolisuudesta kuitenkin käy hyvin ilmi, miten monet asiat vaikuttavat polymeerien ominaisuuksiin. Tämä suurten molekyylien monipuolisuus tekee polymeerien ominaisuuksien tutkimisesta erittäin haastavaa, vaikka lupaavia tuloksia onkin saatu esimerkiksi tiheysfunktionaaliteoriaa (engl. *DFT*, *Density functional theory*), Hartree-Fock-metodia ja Møller-Plesset-häiriöteoriaa hyväksikäyttäen. (Ruuska *et al.* 2008)



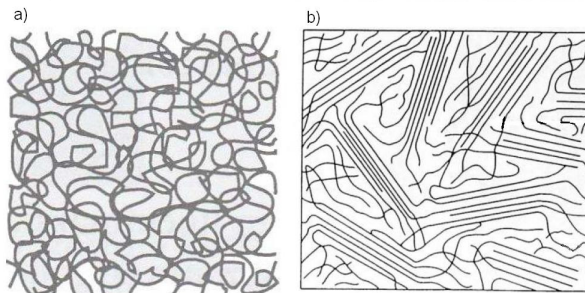
Kuva 3.4: Polypropeenin a) isotaktinen, b) syndiotaktinen ja c) ataktinen rakenne. (Kim ja Yoshino 2000)

3.1.5 Fysikaalinen rakenne

Polymeerien morfologia

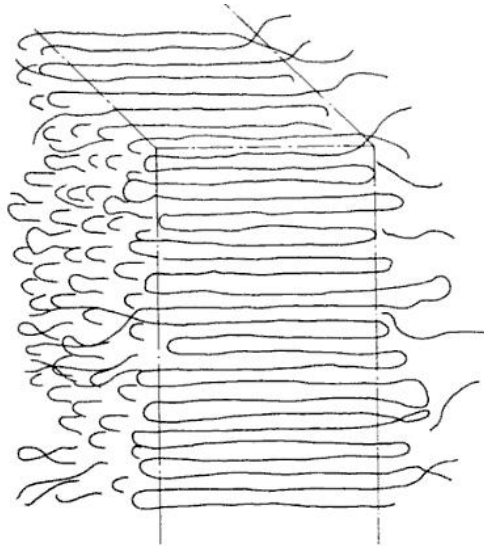
Täydellisesti kiteytynyttä polymeeriä ei ole olemassa vaan korkeimmillaankin polymeerien kiteisyysaste voi olla n. 95 %. (Ranta 2008) Tästä johtuen polymeerit jaotellaankin molekyylin järjestyneisyyden mukaan *amorfisiin* ja *osakiteisiin* polymeereihin (ks. kuva 3.5). Amorfisilla polymeereillä ei ole minkäänlaista järjestäytyntä molekyylirakennetta, vaan pitkät molekyylit ovat kietoutuneet toistensa ympärille spagetin tavoin. Osakiteisissä polymeereissä sen sijaan polymeerimolekyylit ovat muodostaneet jäähtyessään järjestäytyneitä kiderakenteita, joiden väliin on jäänyt järjestäytymättömiä eli amorfisia alueita. (Fried 2007)

Molekyylin suuren koon vuoksi nämä osakiteisen polymeerin kiteet eivät kuitenkaan ole yhtä täydellisesti järjestäytyneitä, kuin mitä pienempien molekyylin tai yksittäisten atomien muodostamat kiderakenteet. Kiderakenne muodostuu pitkien polymeerimolekyylin vetäytyessä ”haitarimaisesti sykkyrälle” ja näiden kokoon puristuneiden molekyylin kerääntyessä yhteen niin sanotuksi lamelli-rakenteeksi kuvan 3.6 mukaisesti (engl. *lamella*). Tyypillisen lamelli-kiteen paksuus on luokkaa $10 - 20\text{nm}$, pituus $1\mu\text{m}$ ja leveys $0,1 - 1\mu\text{m}$. Paksuus vastaa vain osaa polymeeriketjun tyypillisestä pituudesta, mikä viittaa siihen, että molekyylit ovat todella taipuneet lamellirakenteeksi. (Fried 2007; Dissado ja Fothergill 1991)



Kuva 3.5: Amorfisen a) ja puolikiteisen b) polymeerin rakenne. Puolikiteisen polymeerin tapauksessa amorfiset alueet on hyvin nähtävissä kiteisten alueiden välillä. (Mikkonen ja Hukka 2010)

Sulasta tilasta kiteytyvän polymeerin lamelli-kiteet saattavat joidenkin polymeerien (esim. PP) tapauksessa kasvaa yhden ytimen ympärille niin sanotuksi sferuliittirakenteeksi (ks. kuva 3.7). Sferuliittien muodostumiseen vaikuttaa keskeisesti esimerkiksi jäähdytysnopeus, sulan lämpötila sekä ydintäjien eli sferuliittiytimien lukumäärä. Polymeerin hidas jäähdytys ja pieni ydinluku saavat aikaan suuria sferuliitteja ja vastaavasti nopea jäähtyminen ja suuri ydinluku pieniä sferuliitteja. Suurten sferuliittien polymeerin erottaa siitä tehtyjen kalvojen sameudesta jo paljaalla silmällä. Sferuliittien lukumäärä korreloi materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin siten, että



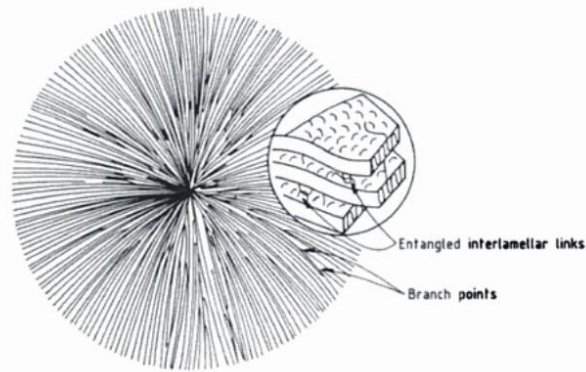
Kuva 3.6: Polymeerimolekyylien muodostama lamelli-rakenne, missä molekyylit ovat taipuneet haitarimaisesti kerroksittain ja kerääntyneet vierekkäin muodostaen eräänlaisen kiderakenteen. (Dissado ja Fothergill 1991)

pienisferuliittisellä polymeerillä on suurempi veto- ja iskulujuus, suurempi haurastumislämpötila ja pienempi venymä. Lamelli-kiteet, niistä muodostuneet sferuliitit sekä kiteisten alueiden väliin jäävät epäsäännönmukaiset eli amorfiset alueet muodostavat yhdessä koko polymeerin rakenteen. (Dissado ja Fothergill 1991; Mikkonen ja Hukka 2010)

Lämpötilan vaikutus morfologiaan

Lämpötila näyttelee suurta roolia puhuttaessa polymeerien kiteisyydestä. Amorfisilla polymeereillä tärkeä lämpötila on niin sanottu lasittumislämpötila T_g . Lasittumislämpötilalla tarkoitetaan lämpötila-alueen keskikohtaa, missä amorfinen polymeeri muuttuu jäähdytettäessä viskoosisesta sulatilasta melko hauraaksi, lasimaiseksi aineeksi. Tällöin polymeeriketjujen lämpöliike on hyvin rajoittunutta niin sanottua sekundaarista relaksoitumista, jota voidaan havaita vielä jopa -120°C lämpötilassa. Lasittumislämpötilassa monet polymeerin ominaisuudet, kuten tiheys ja ominaislämpö, muuttuvat. (Mikkonen ja Hukka 2010; Fried 2007)

Sulamislämpötilalla T_g puolestaan tarkoitetaan lämpötilaa, minkä yläpuolella kiteisen polymeerin kiderakenne hajoaa ja polymeeri muuttuu amorfiseksi nesteeksi. Osakiteisillä polymeereillä on sekä kiteisiä että amorfisia alueita, joten niille on mahdollista määrittää molemmat lämpötilat T_g ja T_m . T_g tarkoittaa siis osakiteisen polymeerin kohdalla amorfisten alueiden lasittumislämpötilaa ja T_m kiteisten alueiden sulamislämpötilaa. Taulukossa 3.1 on esitetty muutamille yleisille polymeereille sulamis- ja lasittumislämpötiloja. (Mikkonen ja Hukka 2010; Fried 2007)



Kuva 3.7: Yhteisen ytimen ympärille kasvaneet lamella-kiteet muodostavat ns. sferuliittin, joka aluksi on muodoltaan ympyrä, mutta useiden sferuliittien kasvaessa yhteen ympyröistä tulee säteittäin kasvaneiden alueiden joukko. (Dissado ja Fothergill 1991)

Taulukko 3.1: Muutamien yleisten polymeerien lasittumis- ja sulamislämpötiloja. Huomattava on, että lämpötiloihin vaikuttavat myös esimerkiksi polymeerimolekyylin taktisuus, ketjun haarautuneisuus ja silloittuminen. (Woicke *et al.* 2004; Fried 2007; Mikkonen ja Hukka 2010)

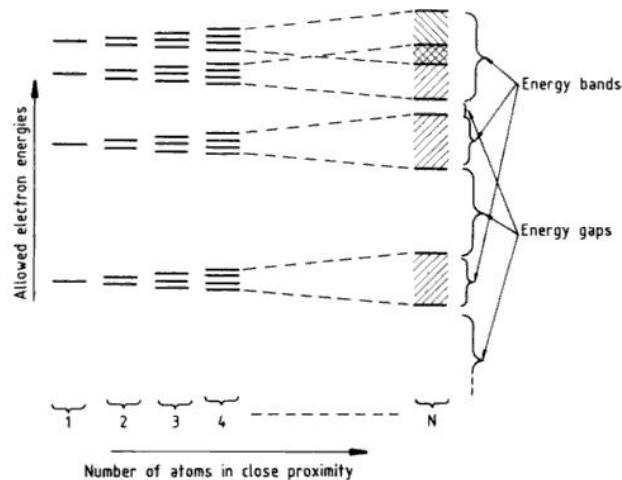
Polymeeri	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Polypropeeni(isotaktinen)	0	176
Polyeteeni	$-120 \dots -125$	137
Nailon-6,6	49	265
PVC	$78 \dots 87$	Vähäinen kiteisyys
Polykarbonaatti	150	Amorfinen
Polystyreeni	100	Amorfinen

3.2 Polymeerit sähköisenä eristeenä

3.2.1 Elektronivyöteoria

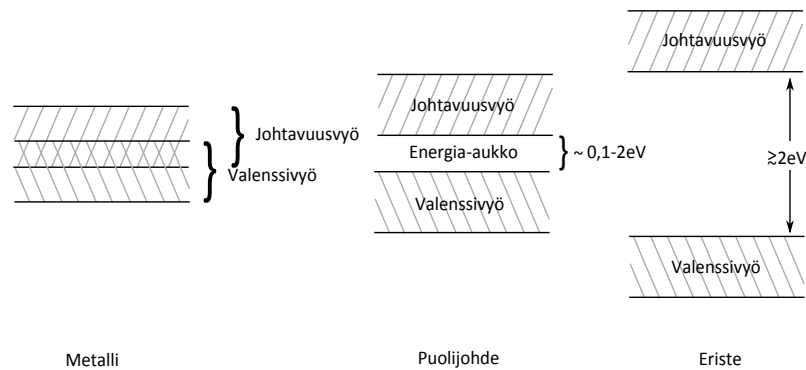
Yhden atomin energiatilat ovat tunnetusti diskreettejä eli vain tietyt energiat ovat mahdollisia, jotta systeemi voisi olla olemassa. Kun atomit muodostavat atominipun eli molekyylin, energia minimoituu atomien kiinnittyessä toisiinsa kovalenttisin sidoksin. Molekyyllissä elektronien esiintymistodennäköisyydet, tai energiatasot, eivät enää ole samoja, kuin yksittäisten atomien kohdalla. Molekyyllillä on omat diskreetit molekyyliorbitalinsa, joille sidoksiin osallistuvat valenssielektronit sijoittuvat. Itse asiassa alkuperäisten atomiorbitalien voidaan kuvitella hajoavan uusiksi molekyyliorbitalleiksi useiden atomien muodostamassa yhteisessä potentiaalissa. Tällöin puhutaan energiatilojen degeneroitumisesta. Kun edelleen uusia atomeita yhdistyy tähän molekyyliin tai atomijoukkoon, yksittäisistä diskreeteistä energiatiloista muodostuu lopulta useiden atomien periodisessa potentiaalissa kvasi-jatkuvia energiavöitä. Näi-

den vöiden sisällä elektronit saattavat olla lähes millä energiatilalla hyvänsä, mutta vöiden välissä on niin sanottuja energia-aukkoja, missä energiatiloja ei ole. Tätä ilmiötä kutsutaan elektronivyöteoriaksi (engl. *Electron band theory*) Kuvassa 3.8 asiaa on selvennetty hieman visuaalisesti. Ulointa miehitettyä elektronivyötä kutsutaan *valenssivyöksi* ja sen elektronit ovat lokaalisti sidottuja niiden lähiympäristössä oleviin atomeihin. Ensimmäistä vapaata energiavyötä valenssivyön yläpuolella kutsutaan puolestaan *johtavuusvyöksi*. Johtavuusvyöllä olevat elektronit eivät enää ole lokaalisti sidottuja, vaan ne voivat liikkua lähes vapaasti systeemissä. (Myers 1997; Dissado ja Fothergill 1991)



Kuva 3.8: Yksittäisen atomin energiatilojen hajoaminen ja uusien energiavöiden muodostuminen useiden atomien ollessa läheisessä yhteydessä toisiinsa. (Dissado ja Fothergill 1991)

Vyöteorialla voidaan perustella melko selkeästi materiaalien jako johteisiin, puolijohteisiin ja eristeisiin (ks. kuva 3.9). Metalleilla valenssi- ja johtavuusvyö ovat osittain päällekkäin, jolloin osa elektroneista on koko ajan vapaana liikkumaan kiderakenteessa. Mikäli metalli joutuu sähkökenttään, elektronien liike synnyttää siinä virran. Puolijohteilla vöiden väliin jää energia-aukko, jolloin elektronit eivät enää ole vapaita liikkumaan kiderakenteessa. Energia-aukon suuruus on puolijohteilla muutaman elektronivoltin (eV) luokkaa, mikä tarkoittaa sitä, että valenssivyöllä olevia elektroneja saadaan nostettua johtavuusvyölle termisen, sähkömagneettisen tai sähkökentän avulla tapahtuvalla virityksellä. Puolijohteen johtavuutta voidaan siis hallitusti kontrolloida, mihin esimerkiksi diodin toiminta perustuu. Aine määritellään eristeeksi, kun sen energia-aukko on suurempi kuin n. $2eV$. Tällöin esimerkiksi terminen viritys ei enää riitä nostamaan elektroneja johtavuusvyölle, mistä johtuen vapaita varauksenkuljettajia on hyvin vähän. Polymeereillä energia-aukon suuruus on tyypillisesti suurempi kuin $7eV$. (Dissado ja Fothergill 1991)



Kuva 3.9: Elektronivyöteorialla perusteltu jako metalleihin, puolijohteisiin ja eristeisiin.

3.2.2 Johtavuus

Elektronijohtavuus

Elektronivyöteorian soveltaminen polymeereihin on haastavaa. Kuten aiemmin todettiin, polymeerien lamellikiderakenne ei ole jatkuvaa, jolloin amorfisten alueiden epäsäännönmukainen rakenne katkaisee mahdolliset yhtenevät vyörakenteet. Itse asiassa polymeereillä energiavöiden voidaan kuvitella muodostuvan kunkin molekyylin sisällä monomeerien degeneroituneista molekyyliorbitaaleista sen sijaan, että koko polymeerirakenteella olisi yhtenäinen vyörakenne. Tällöin mahdollisten vapaiden varausten liikkuminen on todennäköisintä pitkin polymeerin pääketjua. Molekyylien lämpöliike, plasmonit ja fononit kuitenkin aiheuttavat sen, etteivät valenssi- ja johtavuusvyöt ole tarkkaan määriteltyjä vaan niiden paikat vaihtelevat, mikä hankaloittaa tarkastelua. (Dissado ja Fothergill 1991)

Polymeerissä olevat epäpuhtaudet saattavat muodostaa johtavuus- ja valenssivyön väliin sijoittuvan energiatilan, mikä toimii tällöin eräänlaisena loukkuna (engl. *traps*). Johtavuusvyöllä oleva elektroni saattaa loukkuuntua tällaiseen lokalisoituneeseen tilaan ja näin ollen pienentää polymeerin johtavuutta. Loukkuuntuneet elektronit ja aukot (aukolla tarkoitetaan siis positiivista varausta eli elektronista tyhjää tilaa) voivat termisen aktivaation, sähkökentän tai fononien vaikutuksesta hyppiä tai kvanttimekaniikan mukaisesti tunneloitua loukusta toiseen energia-aukossa, jolloin varauksenkuljettajien on mahdollista liikkua myös polymeerimolekyylien välillä. Tämän ”hyppimisen” vaikutus johtavuuteen on kyseenalainen, sillä siihen vaadittava energia on useasti melko suuri ja varauksenkuljettajien liikkuvuus täten pieni. Sen sijaan se vaikuttaa varausten kertymiseen polymeerissä, mistä kerrotaan lisää kappaleessa 3.2.3. (Dissado ja Fothergill 1991)

Ionijohtavuus

Puhuttaessa johtavuudesta ja virrasta arkikielessä, tarkoitetaan yleensä elektronien liikettä johteessa. Sähkövirta on kuitenkin laajemmin ymmärrettynä mitä tahansa varausten liikettä. Tällöin siis myös ionien, protonien (eli vetyionien) ja aukkojen liike aiheuttaa virran materiaalisissa elektronien lisäksi. Tässä vaiheessa on siis ajankohtaista esitellä käsite ionijohtavuus, mikä jaetaan yleensä kahteen luokkaan:

1. polymeeriketjussa tapahtuvan ionisaation kautta syntyvien protonien ja/tai elektronien liikettä ketjun sisällä ja näiden varausten siirtymistä vety-siltojen kautta toisiin polymeeriketjuihin
2. erillisten polymeeriketjuun kuulumattomien epäpuhtausionien kulkeutuminen rakenteessa

Jotta polymeeriketjujen välillä voisi tapahtua protonien vaihtoa, on molekyyliketjujen sijaittava energeettisesti suotuisasti toisiinsa nähden. Tästä johtuen ionijohtavuus kasvaa lämpötilan noustessa ja lakkaa lähes tyystin lasittumislämpötilan alapuolella molekyylien liikkeen pysähtyessä. (Dissado ja Fothergill 1991)

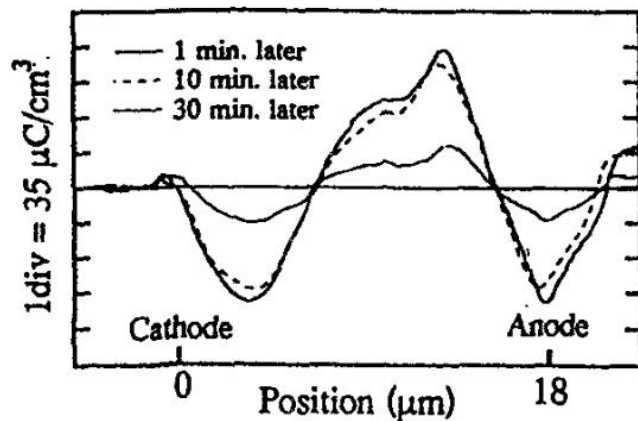
3.2.3 Avaruusvaraus polymeereissä

Avaruusvarauksen käsitteellä eristeiden yhteydessä tarkoitetaan eristeen sisälle jäänyttä kompensoimatonta varausta. Tämä varaus voi olla peräisin sähkökentän suuntaisesti elektrodeilta kulkeutuneista loukkuuntuneista varauksista, epäpuhtauksien ionisaatiosta termisen virittymisen seurauksena tai mekaanisen tai sähköisen rasituksen seurauksena pietso - ja pyrosähköisten materiaalien tapauksessa. Myös polarisaatiosta aiheutuva materiaalin varautuminen yhtälön (2.3) mukaisesti voidaan katsoa aiheuttavan avaruusvarausjakauman materiaaliin. Näiden prosessien aiheuttama eristeen varaustiheyden on tutkittu olevan luokkaa $0,1 - 1 \mu C/cm^3$. (Sessler 1997; Fleming 1999)

Ohutkalvossa olevaa avaruusvarausjakautumaa voidaan nykyään tutkia pääasiassa kahteen pääkategoriaan kuuluvilla menetelmillä: termisillä ja akustisilla tekniikoilla. *Termisissä menetelmissä* näytteeseen tuotu lämpöenergia saa aikaan lämpölaajenemista sekä permittiivisyyden muutoksia materiaalisissa, jotka voidaan tämän jälkeen havaita potentiaalin muutoksen avoimessa ja virtana oikosuljetussa piirissä. Lämpöenergia voidaan tuoda näytteeseen joko optisesti laser-pulssilla (engl. *Laser-intensity modulation method*, *LIMM* (Lang ja Das-Gupta 1984)) tai johtumalla toisen elektrodin kautta (engl. *Thermal step method* (Cherifi *et al.* 1992)). Avaruudellinen resoluutio on optisissa menetelmissä muutaman mikrometrin luokkaa eli huomattavasti parempi kuin askel-menetelmässä, missä resoluutio on noin $150 \mu m$. Askel-menetelmät

soveltuvatkin paremmin paksumpien näytteiden tutkimiseen kuin LIMM. (Fleming 1999)

Akustisissa menetelmissä näytteeseen kohdistetaan akustinen paineaalto, jonka aikaansaamat muutokset permittiivisyydessä ja varausjakaumassa näkyvät elektrodeilla jännitteen ja virran muutoksina. Paineaalto tuotetaan joko näytteen ulko- tai sisäosiin laser-pulssilla, mikä aiheuttaa näytteessä kulkevan pitkittäisen paineaallon. Tyypillisesti puhutaan PWP(engl. *Pressure-wave propagation*)- ja LIPP(engl. *Laser-induced pressure-pulse*)-menetelmistä, jotka nykyään käytännössä tarkoittavat samaa asiaa. Menetelmän resoluutio voi olla jopa yhden mikrometrin luokkaa. LIPP:llä saatu avaruusvarausjakauma polypropeenille on nähtävissä kuvassa 3.10, mistä käy hyvin ilmi, miten negatiivinen avaruusvaraus kertyy lähelle elektrodeja ja positiivinen varaus näytteen keskelle. Jotta avaruusvarausta kertyisi polymeerin sähkökentän aiheuttamana, on kentänvoimakkuuden oltava vähintään noin $10\text{V}/\mu\text{m}$. (Sessler 1997; Fleming 1999; Suzuoki *et al.* 1995)



Kuva 3.10: LIPP:llä mitattu avaruusvarausjakauma polypropeenissa, kun näytteen yli oleva sähkökentän suuruus on $200\text{V}/\mu\text{m}$ ja lämpötila 60°C . (Suzuoki *et al.* 1995)

3.2.4 Läpilyönti

Läpilyönnillä tarkoitetaan prosessia, missä eristeeseen muodostuu ohut purkauskanaava, joka yhdistää elektrodit ja tarjoaa näin ollen virralle matalaimpedanssisen kulkutien eristeen läpi. Toisin kuin esimerkiksi ilmassa, polymeereissä läpilyönti tarkoittaa aina peruuttamatonta eristeen tuhoutumista, joka aiheutuu suuren virran aiheuttamasta lämmöstä. Lämmön vaikutuksesta polymeeri sulaa ja mahdollisesti hiiltyy tai höyrystyy. Koska läpilyönti tarkoittaa tapahtumana aina samaa asiaa, läpilyöntiprosessit luokitellaan tyypillisesti purkauskanavan muodostumismekanismin mukaan. Dissado ja Fothergill (1991) ovat jakaneet läpilyöntiprosessit polymeereissä

sähköisten, termisten ja sähkömekaanisten ilmiöiden sekä osittaispurkausten seurauksena tapahtuviin läpilyönteihin. Vaikeuksia tässäkin jaossa tuottaa se onko tapahtuma pohjimmiltaan läpilyöntiprosessi vai eristeen vanhenemiseen liittyvä tekijä. Saman tyyppistä jakoa on käyttänyt myös Blythe (1979).

Sähköisellä läpilyönnillä polymeereissä tarkoitetaan prosessia, missä voimakkaan sähkökentän varauksenkuljettajille antama energia on tarpeeksi suuri ionisoidakseen kappaleen molekyyliä ja atomeja. Näin muodostuneet varauksenkuljettajat eivät rekombinoidu vaan ionisoivat lisää partikkeleita, jolloin varauksenkuljettajien määrä kasvaa räjähdysmäisesti (engl. *Avalanche multiplication*). Vähitellen virta kasvaa niin suureksi, että se aiheuttaa peruuttamattomia muutoksia polymeeriin, jotka lopulta johtavat läpilyöntiin. (Dissado ja Fothergill 1991)

Termisen läpilyönnin tapauksessa vapaita varauksenkuljettajia muodostuu polymeeriin suuren lämpöenergian vuoksi. Kun polymeerin tuodaan enemmän lämpöenergiaa, kuin siitä poistetaan, lämpöenergia on lopulta riittävän suuri termiseen ionisaatioon ja varauksenkuljettajien räjähdysmäiseen kasvuun. Sähkökentän vaikutuksesta virta polymeerissä kasvaa, mikä puolestaan lämmittää kappaletta lisää ja lopulta purkaukskanava muodostuu elektrodien väliin. (Dissado ja Fothergill 1991)

Elektromekaaninen läpilyönti voi tapahtua lähinnä pehmeiden polymeerien tapauksessa. Vastakkaisilla elektrodeilla oleva erimerkinen varaus aiheuttaa Coulombin vetovoiman elektrodien välille, mikä aiheuttaa mekaanisen paineen niiden väliin jäävään eristemateriaaliin. Coulombin lain mukaisesti tämä voima on kääntäen verrannollinen etäisyyden neliöön ($F \propto 1/r^2$), jolloin eristemateriaalin puristuessa kasaan myös niitä yhteen puristava voima kasvaa. Myös sähkökenttä eristeessä kasvaa elektrodivälin kaventuessa. Lopulta kentänvoimakkuus on riittävän suuri esimerkiksi sähköiselle läpilyönnille.

Osittaispurkauksella tarkoitetaan tilannetta, missä osittainen läpilyönti tapahtuu esimerkiksi eristemateriaalin sisälle valmistusvaiheessa jääneen ilma- ja raon läpi. Ilmaraossa kenttä on ϵ_r -kertainen ympäröivään eristeeseen nähden, joten läpilyöntikin on tällöin todennäköisempi. Ilmaraon yli tapahtuvat läpilyönnit vanhentavat raon seinämiä, mikä ohuilla eristeillä saattaa johtaa koko eristeen yli tapahtuvaan läpilyöntiin hyvinkin nopeasti. Paksumpien eristeiden tapauksessa ilma- ja raossa tapahtuvat jatkuvat osittaiset läpilyönnit johtavat lopulta niin sanottujen sähköpuiden muodostumiseen ja lopulta koko eristeen yli tapahtuvaan läpilyöntiin. (Dissado ja Fothergill 1991)

3.2.5 Nanopolymeerit

Polymeerien ominaisuuksia voidaan muokata lisäämällä polymeerin joukkoon mikrotai nanopartikkeleita. Lisäämällä suuria määriä, jopa 50 painoprosenttia, mikropartikkeleita polymeeriin, muokataan kuitenkin samalla polymeerin perusrakennetta, mikä

vaikuttaa jo polymeerin mekaanisiin ominaisuuksiin sähköisistä puhumattakaan. On kuitenkin huomattu, että lisäämällä polymeerimatriisiin pieniä määriä nanopartikkeleita (< 10 painoprosenttia), voidaan polymeerien ominaisuuksia parantaa. Tällaisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi läpilyöntilujuus ja kestävyys osittaispurkauksien vaikutuksia vastaan. (Tanaka 2005; Takala 2010a) Erityisesti partikkelien pinta-alan on todettu olevan keskeisessä roolissa, kun tarkastellaan nanopolymeerien ominaisuuksien muutoksia. Polymeerimolekyylit muodostavat sidoksia partikkeleiden kanssa, mikä muuttaa materiaalin ominaisuuksia. Sidokset vaikuttavat esimerkiksi avaruusvarauksen jakautumiseen, polymeeriketjujen liikkuvuuteen ja muotoutumiseen, polymeerin kiteisyysasteeseen sekä syvien loukku-tilojen syntymiseen. Nanopartikkelilla tarkoitetaan tässä yhteydessä kappaleita, joiden halkaisija on $< 100nm$. Näiden partikkelien pinta-alan suhde tilavuuteen on huomattavasti suurempi kuin mikropartikkeilla, jolloin verraten suuri vaikutuspinta-ala partikkelien ja polymeeriketjujen välillä saadaan mahdollisimman pienellä painoprosentilla partikkeleita. Takala (2010b) on kirjoittanut väitöskirjanaan erinomaisen yhteenvedon nanopartikkeleiden vaikutuksista polymeerien ominaisuuksiin, johon lukijaa kehoitetaan perehtymään lisätiedon saamiseksi. (Tanaka 2005; Takala 2010b)

4. KONDENSAATTORIT

Polymeereille on olemassa lukemattomia sovelluskohteita elintarvikepakkauksista huonekaluihin. Sähkövoimatekniikassa polymeerejä käytetään monipuolisesti eriste-, tuki- ja kotelointimateriaaleina sovelluksesta riippuen. Tässä työssä on tarkoitus kuitenkin tutkia polymeerien käyttäytymistä kondensaattoreiden eristemateriaalina, joten tuki- ja kotelointiratkaisuja ei juurikaan huomioida. Tässä luvussa käydään läpi eristemateriaalien osalta yhden keskeisimmän sähkövoimatekniikan sovelluksen, kondensaattorin, tyypillisiä rakenteita ja sovelluskohteita. Pääpaino on selvästi polymeerejä eristemateriaalina hyödyntävissä ohutkalvokondensaattoreissa, joita myöhemmin tämän työn kokeellisessa osiossa tutkitaan tarkemmin.

Paitsi käyttökohteen mukaan, kondensaattorit voidaan jaotella myös eristeaineena käytettävän materiaalirakenteen perusteella. Tässä tapauksessa puhutaan yleensä kolmesta eri perusteknologiasta: ohutkalvokondensaattorit, keraamiset kondensaattorit ja elektrolyyttikondensaattorit. Lisäksi luvun lopussa käsitellään lyhyesti superkondensaattorin rakennetta. Tässä työssä ohutkalvokondensaattorit on jaettu vielä erikseen metalloituihin ja kyllästettyihin kondensaattoreihin. Erillinen jako on tarpeellinen, sillä tässä työssä tutkitaan juuri metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden ominaisuuksia. Luvun aluksi perehdytään ensin hieman tarkemmin kondensaattorin perusrakenteeseen ja vasta sen jälkeen erikseen kunkin edellä mainitun kondensaattorityypin sisäiseen rakenteeseen, ominaisuuksiin ja käytännön sovelluksiin. (Sarjeant *et al.* 1998)

4.1 Toimintaperiaate

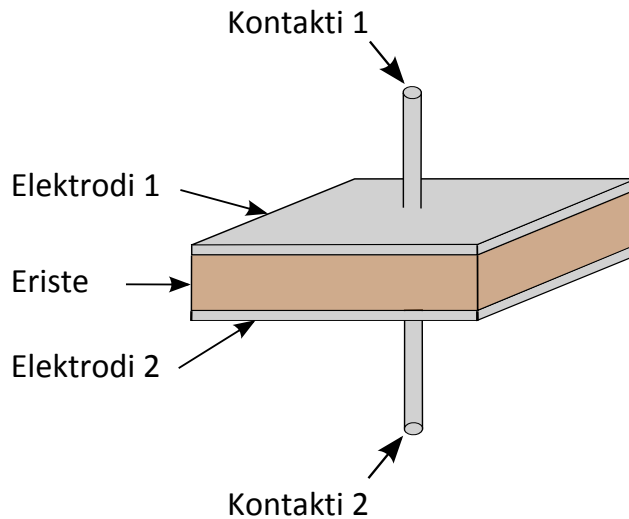
Yksinkertaisimmillaan kondensaattorilla tarkoitetaan kuvan 4.1 mukaista laitetta, joka koostuu kahdesta elektrodista sekä niiden välissä olevasta eristeestä. Kondensaattorin varautumisella tarkoitetaan tilannetta, missä toiselle elektrodille kertyy positiivinen varaus Q ja toiselle negatiivinen $-Q$. Erimerkkisten varausten välille muodostuu näin ollen sähkökenttä, mikä aiheuttaa luvun 2 mukaisesti väliaineena olevan eristeen polarisoitumisen. Väliaineena toimivaan eristeeseen varastoituu tällöin energiaa. Väliaineena kondensaattoreissa voidaan käyttää esimerkiksi kaasua, orgaanisia ohutkalvoja (esim. polymeerejä) tai epäorgaanisia aineita kuten kiillettä ja keraamisia yhdisteitä.

Elektrodien välille muodostuu kertyneen varauksen aiheuttamana potentiaaliero

U , joka on suoraan verrannollinen varauksen määrään. Tätä verrannollisuuskerrointa kutsutaan *kapasitanssiksi*, C , ja se määritellään yhtälön (4.1) mukaisesti. Kapasitanssin yksikkö on *faradi* ja sen tunnus F . Yksi faradi on käytännössä todella suuri yksikkö ja esimerkiksi tässä työssä käytettyjen kondensaattoreiden kapasitanssi on mikrofara-
dien (μF) suuruusluokka. Kapasitanssin määritelmän avulla olettamalla sähkökenttä homogeeniseksi elektrodien välillä esimerkiksi kuvan 4.1 mukaisen tasokondensaattorin kapasitanssille voidaan melko helposti johtaa kondensaattorin pinta-alasta A , elektrodien välisestä etäisyydestä d ja väliaineen permittiivisyydestä ϵ riippuva yhtälö (4.2). Tällöin kapasitanssin laskeminen erimuotoisille kondensaattoreille tulee erittäin helpoksi. (Mansfield ja O'Sullivan 1998; Sarjeant 1989)

$$C = \frac{Q}{U} \quad (4.1)$$

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (4.2)$$



Kuva 4.1: Yksinkertainen tasokondensaattori, missä kahden elektrodin välissä on eriste.

Kapasitanssin määritelmästä voidaan yksinkertaisesti johtaa lauseke myös kondensaattoriin varastoituneelle energialle. Mikäli kondensaattorin elektrodien varaus muuttuu arvosta q arvoon $q + \Delta q$, on tähän tarvittava työ muotoa $\Delta W = U(q)\Delta q$, missä U on elektrodien välinen potentiaaliero. Tällöin kondensaattoriin varastoitunut energia W_{str} – varattaessa kondensaattori siten, että elektrodien varaus on varaamisen lopussa Q – on muotoa

$$W_{str} = \int_0^Q U(q) dq = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{Q^2}{2C}. \quad (4.3)$$

Edelleen yhtälöitä (4.2) ja (4.1) hyväksikäyttäen

$$W_{str} = \frac{1}{2}CU^2 = \frac{\epsilon A}{2d}U^2, \quad (4.4)$$

mistä nähdään, kuten kappaleessa 2.3.1, että kondensaattoriin varastoitunut energia on suoraan verrannollinen kapasitanssiin ja sitä kautta väliaineen permittiivisyyteen. (Mansfield ja O’Sullivan 1998)

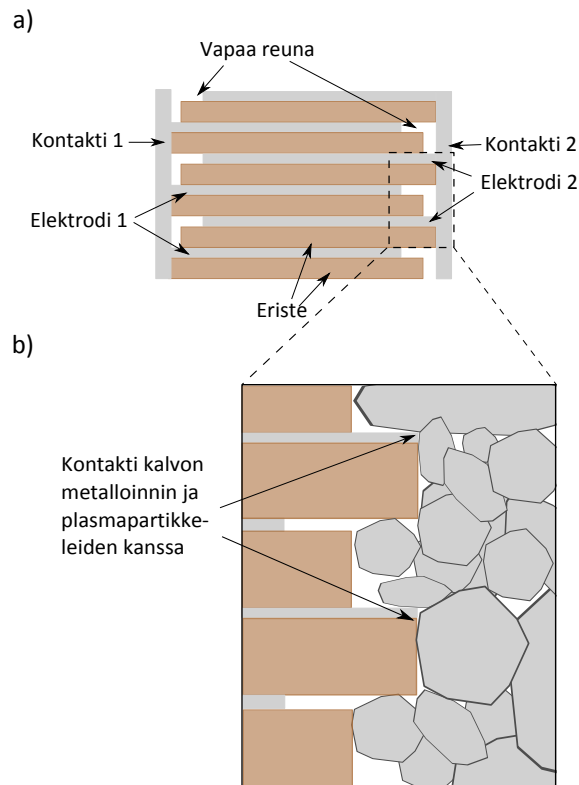
Kuten aiemmin todettiin, yhtälön (4.2) mukaisesti kondensaattorin kapasitanssi on suoraan verrannollinen kondensaattorin pinta-alaan A . Suurien kapasitanssien tapauksessa tämä tarkoittaisi ulkoisilta mitoiltaan todella suuria kondensaattoreita, mikäli ne olisi toteutettu kuvan 4.1 mukaisella tasokondensaattoriratkaisulla. Tämän vuoksi todellisuudessa monet kondensaattorit toteutetaan kuvan 4.2 a-kohdassa nähtävällä kerrostetulla rakenteella, missä metalli- ja eristekerrokset vuorottelevat. Metallielektrodeja on hieman siirretty toistensa suhteen, jotta välttyttäisiin oikosululta rakenteen päähän juotettavien kontaktien vuoksi. Edelleen ulkoisen tilavuuden pienentämiseksi kerrosrakenne saattaa olla käärittynä vielä rullalle kuvan 4.3 mukaisesti. Näin on tehty esimerkiksi tässä työssä käytettyjen metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden tapauksessa, mistä kerrotaan tarkemmin kappaleessa 4.3. (Joubert 1996)

4.1.1 Sijaiskytkentä

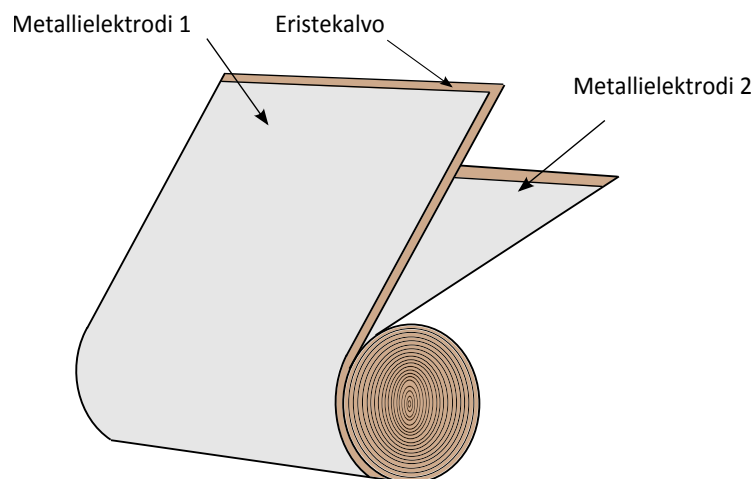
Kondensaattoria voidaan piirianalyysissä mallintaa kuvan 4.4 a-kohdassa nähtävällä sijaiskytkennällä. Sarjaresistanssi R_s aiheutuu elektrodien, napojen ja kontaktien yhteisestä resistanssista. Tyypillisesti $R_s < 0,1\Omega$ ja sen suuruus riippuu taajuudesta sekä virran huippuarvosta. Rinnakkaisresistanssi R_P puolestaan aiheutuu väliaineena toimivan eristeen ja kotelointimateriaalin kautta kulkevista vuotovirroista sekä eristeen dielektrisestä häviöistä ja sen suuruus riippuu suuresti eristemateriaalin laadusta, muodosta ja paksuudesta. Esimerkiksi tässä työssä käytetyillä kondensaattoreilla R_P on satojen gigaohmien suuruusluokkaa. Vaihtovirtajärjestelmässä ilmoitettaessa kondensaattorin sijaiskytkentä tietyllä taajuudella saatetaan R_s ja R_P yhdistää yhdeksi taajuudesta riippuvaiseksi kokonaissisäresistanssiksi ESR kuvan 4.4 b-kohdan mukaisesti. Kondensaattorin induktanssi L on taajuudesta ja jännitteestä lähes riippumaton tekijä ja sen suuruus riippuu käytännössä kokonaan kondensaattorin geometriasta. C on kondensaattorin kapasitanssi. (Sarjeant 1989)

4.1.2 Häviökerroin

Häviökertoimella tarkoitetaan eristemateriaalien ja kondensaattoreiden tapauksessa häviöiden suhdetta kappaleen kapasitiivisiin ominaisuuksiin. Häviökerrointa merkitään tunnuksella $\tan \delta$ ja se määritellään yhtälön (4.5) mukaisesti, missä X_c on

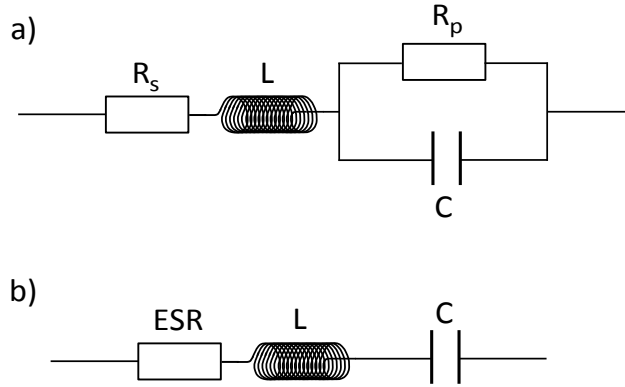


Kuva 4.2: a) Kerrostettu kondensaattori, missä elektrodit on siirretty toistensa suhteen jättäen ns. vapaareunan kontaktin vastakkaiselle reunalle, jotta päätyyn kiinnitettävät metallikontaktit eivät aiheuttaisi oikosulkua elektrodien välille. b) Plasmasuihkumenetelmällä tehtyjen kontaktien partikkelit muodostavat kontaktin kalvon metalloinnin kanssa lähinnä metalloinnin reunan kautta.



Kuva 4.3: Kerrostettu kondensaattori, joka on lisäksi kääritty rullalle tilavuuden minimoimiseksi.

kapasitiivinen reaktanssi tietyllä taajuudella f sekä ϵ' ja ϵ'' kompleksisen permittiviteetin reaali- ja imaginääriosat (ks. kappale 2.4.3). Häviökertoimen ollessa luokkaa



Kuva 4.4: a) Kondensaattorin sijaiskytkentä, missä R_s kuvaa liittimissä tapahtuvia resistiivisiä häviöitä, L kondensaattorin induktanssia, C kapasitanssia ja R_p sekä vuotovirrasta aiheutuvia resistiivisiä että dipolien kääntymisestä aiheutuvia dielektrisiä häviöitä. b) Kondensaattorin sijaiskytkentä vaihtojännitteellä, missä R_p ja R_s on yhdistetty yhdeksi, taajuudesta riippuvaiseksi kokonaissisäresistanssiksi ESR .

$< 10\%$ on se käytännössä sama asia kuin tehokerroin $\cos \phi$, mikä kuvaa kokonaissisäresistanssin ESR suhdetta kondensaattorin impedanssiin Z . Tämä johtuu siitä, että kokonaissisäresistanssin ollessa pieni $X_c \approx Z$. Tässä työssä häviökerrointa käytetään lähinnä kondensaattoreiden kunnon tutkimiseen ennen testejä ja niiden jälkeen, sillä ideaalisella tasajännitteellä staattisessa tilanteessa dielektrisiä häviöitä ei ole, vaan häviöt muodostuvat eristeen vuotovirran aiheuttamista ohmisista häviöistä johtimissa sekä eristemateriaalissa. Tällöin siis kapasitiivinen reaktanssi on määritelmän mukaisesti äärettömän suuri ($\lim_{\omega \rightarrow 0} X_c = \lim_{\omega \rightarrow 0} 1/\omega C = \infty$) ja häviökerroin yhtälön (4.5) mukaisesti äärettömän pieni. (Sarjeant 1989)

$$\tan \delta = \frac{ESR}{X_c} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4.5)$$

Yhtälöstä (4.5) nähdään myös, että häviökerroin on dimensioton suure ($[\Omega/\Omega] = [W/VAr]$). Polypropeenista valmistettujen kondensaattoreiden tapauksessa häviökerroimen suuruus on kuitenkin niin pieni ($\sim 10^{-3}$), että sen käyttäminen päivittäisessä puheessa ei ole luontevaa. Tästä johtuen häviökertoimen ”yksikkönä” käytetään usein $[W/kVAr]$, jolloin saadaan samalla helposti selville kondensaattorissa tapahtuvat tehohäviöt.

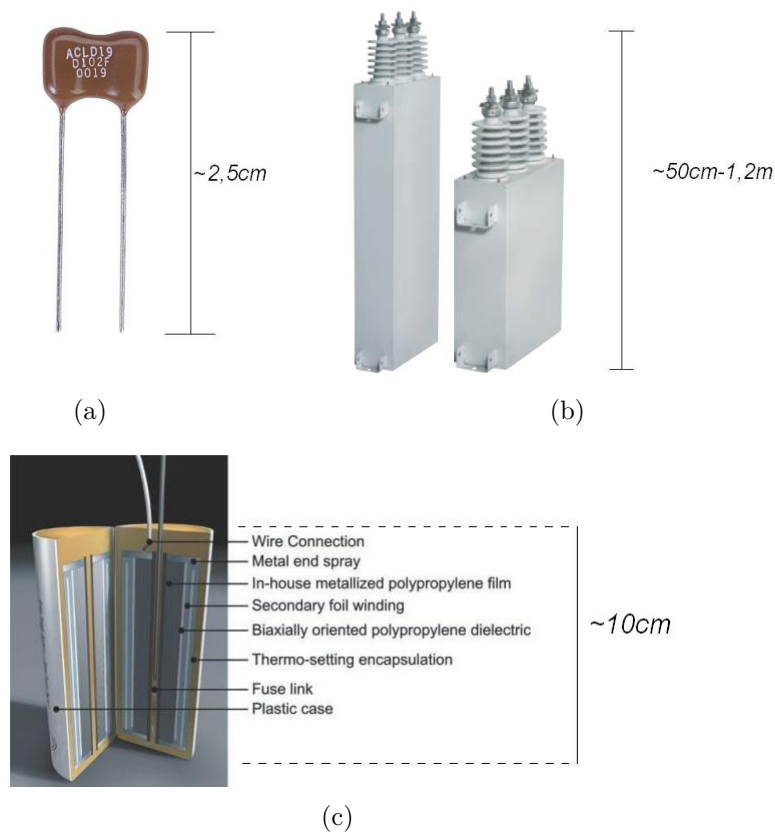
4.2 Ohutkalvokondensaattorit

Ohutkalvokondensaattorilla tarkoitetaan nimensä mukaisesti kondensaattoria, missä eristemateriaalina käytetään ohutta kalvoa. Tyypillisiä eristemateriaaleja ovat esimerkiksi voimapaperi, kiille ja erilaiset polymeerit. Näistä kuitenkin voimapaperin osuus varsinaisena eristemateriaalina on nykyään pienentynyt polymeerien yleistyessä.

Rakenteeltaan ohutkalvokondensaattoreita on todella monia, mutta ne kaikki sisältävät tavalla tai toisella ohuet metallielektrodit, joiden paksuus on luokkaa $5 - 6\mu m$, kiinteään eristemateriaalin ($d \approx 6 - 40\mu m$) sekä koteloinnin täyttävän eristenesteen tai -kaasun. Elektrodit ja eristemateriaali on tyypillisesti kääritty rullalle ja rulla on vielä upotettu eristenesteenä käytettävään öljyyn tai astia täytetty eristekaasulla. Riippuen käyttökohteesta, rulla saattaa olla puristettu vielä kasaan pakkaustiheyden kasvattamiseksi. (Sarjeant 1989; Sarjeant *et al.* 1998)

Täyteaineena käytettävän nesteen tai kaasun tarkoituksena on täyttää kondensaattorikäämin eristeen ja elektrodien väleihin jäävät ilmaraot parantaen näin ollen kondensaattorin läpilyöntikestoisuutta. Tästä johtuen käytettävien aineiden permittiivisyys ja läpilyöntikestoisuus ovat aina ilmaa suurempia. Erona kaasuun nesteen tehtävänä on lisäksi osittaispurkauksista kondensaattorin sisälle syntyvien kaasujen liuottaminen, jolloin kasvava kaasunpaine ei aiheuttaisi ylimääräistä räsitusta kiinteään eristeeseen. Eristenesteenä kondensaattoreissa oli aluksi käytössä PCB-pohjaiset orgaaniset yhdisteet, mutta niiden myrkyllisyyden vuoksi on jo 1970-1980-luvulta lähtien siirrytty käyttämään ympäristölle ja ihmisille turvallisempia aineita kuten mineraali- ja risiiniöljyä tai synteettisiä dioktyylitfalaattia ja polybuteenia. Kaasuja käytettäessä on kondensaattorit yleensä paineistettu jännitelujuuden kasvattamiseksi. Tyypillisiä eristekaasuja ovat esimerkiksi typpi (N_2) ja rikkiheksafluoridi (SF_6). Varsinkin suurjännitekondensaattoreissa erityisesti eristenesteen käyttö on yhä yleisin vaihtoehto riittävän jännitelujuuden saavuttamiseksi, mutta pienjännitekondensaattoreissa on käytössä paljon myös niin sanottuja kuivia rakenteita, missä neste on korvattu epoksihartsilla. (Berger ja Jay 1986; Sarjeant *et al.* 1998; Aro *et al.* 2003)

Kiinteänä eristeenä käytetään nykyisin pienjännitekondensaattoreiden pienillä kapasitansseilla ($\sim pF - \sim nF$) hopeoitua kiillettä ja suuremmilla ($\sim \mu F$) metalloitua kaksiakselisesti orientoitua polypropeenikalvoa (engl. *BOPP, Biaxially oriented polypropylene*, ks. kappale 4.3). Suurjännitekondensaattoreissa käytetään nykyisin kahta tai kolmea karhennettua $10 - 20\mu m$ paksuista BOPP-kalvoa, sillä kyllästinaineen on kyettävä tunkeutumaan käämielementin sisään. Jako suur- ja pienjännitekondensaattoreihin eristemateriaalin mukaan ei ole aivan ehdoton, sillä myös kiillettä eristeenä käyttäviä kondensaattoreita on saatavilla ainakin $5kV$ jännitteeseen asti. Ennemminkin karkea jako voitaisiin tehdä yksikköön varastoidun energian, eli käytännössä koon, perusteella, jolloin pienet kiille-eristeiset kondensaattorit on tyypillisesti suunniteltu suuritaajuisiin elektroniikkapiireihin ja korkeisiin lämpötiloihin (jopa $> 300^\circ C$) ja suuremmat polymeerejä hyödyntävät kondensaattorit sähköenergiatekniikan soveluksiin (ks. kuva 4.5). Ohutkalvokondensaattoreiden etuina muihin tekniikoihin ovat esimerkiksi pienet häviöt ($\tan \delta \ll 1\%$ ja $ESR < 1\%$), täysin bipolaarinen rakenne, laaja energia-alue ($\sim nJ - \sim 10^2 kJ$) ja kapasitanssin riippumattomuus jännitteestä. (Sarjeant *et al.* 1998; Aro *et al.* 2003; Wikipedia 2011b)



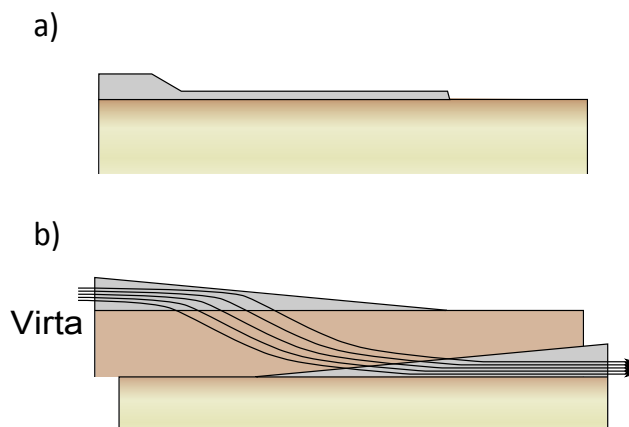
Kuva 4.5: Erilaisia ohutkalvokondensaattoreita: (a) Hopeoidusta kiilteestä valmistettu kondensaattori ($56pF/500V_{dc}$) (Rapidelectronics 2011) (b) Karhennetusta BOPP-kalvosta valmistettu öljy-kyllästetyn suurjännitekondensaattoriyksikkö ($U_n \rightarrow 8kV$). (ALSTOMGridOy 2011) (c) Metalloidusta BOPP-kalvosta valmistetun kuivan pienjännitekondensaattorin rakenne avattuna ($U_n \approx 240 - 690V, C \approx 10 - 100\mu F$). (ABB 2011)

4.3 Metalloidut ohutkalvokondensaattorit

Tässä työssä keskitytään nimenomaan metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden käyttäytymiseen, minkä vuoksi on perusteltua käydä niiden rakennetta käydä läpi hieman tarkemmin. Metalloidun ohutkalvokondensaattorin eristemateriaalina käytetään ohutta, noin $6 - 10\mu m$ paksuista polymeerikalvoa, jonka pinnalle on höyrystetty erittäin ohut metallielektrodi ($10 - 50nm$). Eristeenä tyypillisesti käytettyjä polymeerejä ovat polypropeeni (PP), polykarbonaatti (PC) sekä polyeteenitereftalaattia (PET), mutta myös polyvinyyliidenifluoridia (PVDF), polyeteeninaftalaattia (PEN) ja polyfenyleenisulfidia (PPS) on käytetty (ks. taulukko 4.1). Metalloitu kalvo käämitään rullaksi, jonka pätyihin ruiskutetaan kontaktit plasmasuihkumenetelmällä. Lopuksi rullat on vielä upotettu eristenesteenä käytettävään öljyyn tai hartsiin, mikä suojaa kalvon metallointia korroosiolta. Tämän työn puitteissa mitatuissa kondensaattoreissa käytetään metalloitua BOPP-kalvoa, jota ei ole erikseen upotettu

eristeöljyyn vaan erityiseen hartsiin, joka kovettuessaan muodostaa tiiviin ja lähes hermeettisen suojan metalloinnin hapettumisen ehkäisemiseksi. Lisäksi hartsi toimii käämin mekaanisena tukena. Kyseisestä rakenteesta käytetään termiä ”kuiva” öljyyn upotetusta vaihtoehdosta erottumiseksi. Hartsin toimintaa on myös epäilty, sillä jotkut hartsit saattavat antaa suojan vedelle mutta eivät vesihöyrylle. (Brown 2006) Täydellisen hermeettisen suojan rakentaminen käämin ympärille ei kuitenkaan ole taloudellisesti kannattavaa. (Picci ja Rabuffi 2001; Brown 2006)

Metallointi on tehty kalvon toiselle puolelle käyttäen tavallisesti alumiinia, sinkkiä tai niiden seosta. Metallointiprofiili ei ole tasainen koko kalvon alueella, vaan metallointi on paksuinta kalvon kontaktireunasta ja toinen reuna on metalloinnista vapaa. Paksummalla metalloinnilla on kaksi tarkoitusta. Ensiksikin tarkoituksena on parantaa kontaktia päätyyn ruiskutettavan sinkkikontaktin kanssa. Toisena tarkoituksena on metalloinnin resistanssin pienentäminen osista, joissa kulkee eniten virtaa. (Oravala 2011) Metallointi saattaa olla vahvistettu vain reunoista tai se voi ohentua portaattomasti kohti vapaareunaa kuvan 4.6 mukaisesti. Kaksi metalloitua kalvoa asetetaan päällekkäin ja kokonaisuus kääritään rullalle kuvan 4.3 mukaisesti. Rullan päälle kääritään vielä muutama kymmenen kierrosta esimerkiksi $20\mu m$ paksuista polymeerikalvoa rullan stabiloimiseksi, kiristämiseksi ja mekaanisen suojan tarjoamiseksi. (Joubert 1996; Picci ja Rabuffi 2001)



Kuva 4.6: a) Kontaktireunasta vahvistettu metallointi ja b) jatkuvasti oheneva metallointi

Kalvon pinnan metalloinnin ollessa erittäin ohut on rullan päissä olevan kontaktin peitettävä koko päädyn alue, jotta kondensaattorista saataisiin tarvittava määrä virtaa läpi. Kontaktia ei voida toteuttaa laipoilla tai muilla ”kovilla” elektrodeilla, sillä tällöin kontakti ei olisi tarpeeksi hyvä ja lokaali lämpeneminen höyrystäisi nopeasti elektrodit pois kontaktien läheisyydestä. Tyypillisesti kontaktit toteutetaan ruiskuttamalla sinkkiä (Zn) plasmasuihkumenetelmällä rullan molempiin päihin, jolloin kalvojen metallielektrodit ovat kosketuksissa rullan vastakkaisten reunojen

Taulukko 4.1: Energiavarastoina käytetyissä metalloiduissa ohutkalvokondensaattoreissa käytettyjen eristemateriaalien ominaisuuksia. (Picci ja Rabuffi 2001)

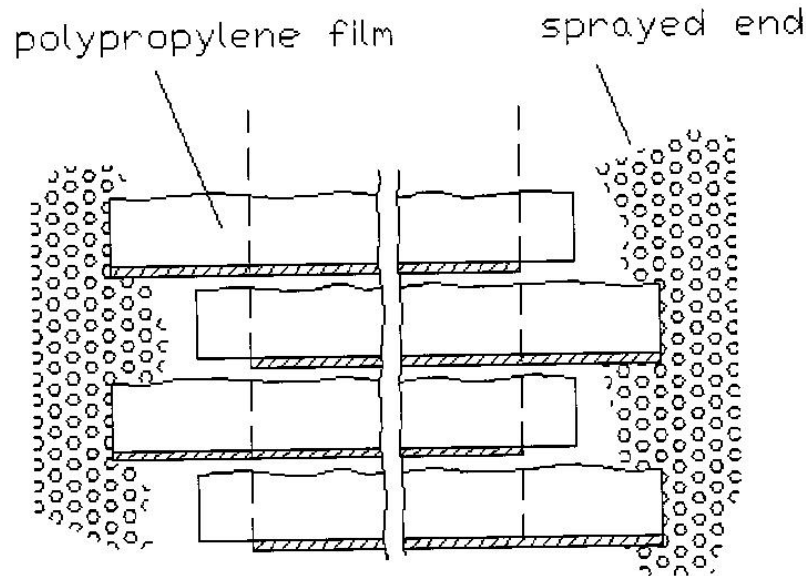
Materiaali	Suhteellinen permittiivisyys (ϵ_r)	Suurin toimintalämpötila ($^{\circ}C$)	Läpilyöntijännite ($V/\mu m$)	Häviökerroin 1kHz (%)	Energitiheys (J/cm^3)
Polypropeeni	2,2	105	640	< 0,02	1-1,2
Polykarbonaatti	2,8	125	528	< 0,15	0,5-1
Polyeteenitereftalaatti	3,3	125	570	< 0,5	1-1,5
Polyvinyylideenifluoridi	12	125	590	< 1,8	2,4
Polyeteeninaftalaatti	3,2	125	550	< 0,15	1-1,5
Polyfenyleenisulfidi	3,0	200	550	< 0,03	1-1,5

kontakteihin. Jättämällä kuvan 4.2 mukaisesti metalloinnista vapaat reunat kalvojen vastakkaisiin päihin, varmistetaan, että kontakti toteutuu molemmissa päissä vain halutun elektrodin kohdalla. (Sarjeant *et al.* 1998)

Plasmasuihkumenetelmälläkin toteutetut kontaktit ovat kuitenkin ajoittain riittämättömiä varsinkin energiavarastoina käytetyissä kondensaattoreissa. (Picci ja Rabuffi 2000) Ohutkalvon paksuus on tyypillisesti $\leq 10\mu m$, jolloin se kalvojen ollessa limittäin jättää samansuuruisen välin kontaktimetalloinnin tunkeutumiselle polymeerien väliin (ks. kuva 4.7). Plasmasuihkupartikkelien minimikoko määräytyy siitä, että partikkelit eivät saa jäähtyä liaksi ennen kiinnittymistään rullan päähän. Riippuen plasmasuihkutuksen parametreista, tämä minimikoko saattaa vääriä parametreilla olla kalvojen väliin jäävän tilan suuruusluokkaa tai sitä suurempi, jolloin kontakti kalvon metallointiin muodostuu lähinnä metalloinnin reunan kautta (ks. kuvan 4.2 b-kohta). Park *et al.* (1997) ovat mitanneet plasmasuihkumenetelmän sinkkipartikkelien kokoa suihkutettavan ilmanpaineen funktiona ja huomanneet epä säännönmukaisten partikkelien halkaisijan olevan parhaimmillaankin keskimäärin $50\mu m$ suuruusluokkaa hajonnan ollessa kuitenkin melko suurta. Oikealla parametrien valinnalla partikkelien koko saadaan kuitenkin riittävän pieneksi, jolloin partikkelit pääsevät tunkeutumaan kalvojen väliin ja kontakti muodostuu myös kalvon ”päältä”. (Oravala 2011) Kontaktien toimivuus eli kontaktiresistanssi partikkelien ja kalvon metalloinnin välillä kuitenkin vaihtelee, jolloin erityisesti energiavarastoina käytettävissä kondensaattoreissa esiintyvät suuret virtapulssit aiheuttavat huonojen kontaktikohtien lämpenemistä, pienestä potentiaalierosta johtuvaa kipinäointiä elektrodin sekä kontaktimetalloinnin välillä, kontaktien hapettumista ja lyhyelläkin aikavälillä kontaktin tuhoutumisen. Myös mekaaninen stressi ja sähkömekaaniset voimat heikentävät kontaktin toimivuutta. (Qi ja Boggs 2004; Picci ja Rabuffi 2000; Fuchang *et al.* 2000)

Päätykontaktien toimintavarmuutta voidaan parantaa monilla tavoilla. Oksidation pienentämiseksi rullalle kääritty kondensaattorielementti lämpökäsitellään, jol-

loin rulla kiristyy hieman ja ylimääräisiä osittaispurkauksia aiheuttavat ilmapälit saadaan suurilta osin poistumaan rakenteesta. Lisäksi valmis rulla sijoitetaan koteloon, joka täytetään eristävällä epoksihartsilla tai öljyllä. Plasmasuihkumenetelmän parametrit, kuten lämpötila ja paine, vaikuttavat suihkutettavien partikkeleiden kokoon sekä niiden kiinnittymiseen, mikä oleellisilta osin vaikuttaa kontaktin toimivuuteen. Myös eristekalvon metalloinnin paksuutta kasvattamalla voidaan myötävaikuttaa päätykontaktien toimintaan. Viimeisimpänä mainittu tosin heikentää seuraavaksi läpikäytävää rakenteen itseparantuvaa ominaisuutta. (Fuchang *et al.* 2000)



Kuva 4.7: Plasmasuihkumenetelmällä valmistettu kontakti metalloitujen polypropeenikalvojen päihin. (Picci ja Rabuffi 2000)

4.3.1 Itseparantuva rakenne

Nykyisin käytetyt polymeerit ovat erittäin tasalaatuisia ja sisältävät todella vähän epäpuhtauksia. Parhaimpaankin kalvoon jää kaikesta huolimatta jonkin verran kohtia, joiden jännitelujuus on heikompi kuin puhtaan ja täysin homogeenisen polymeerin. Tyypillisesti kondensaattoreissa ongelmana on, että eristemateriaalin ei tarvitse pettää kuin yhdestä kohtaa, minkä jälkeen kondensaattori on toimintakyvytön tai sarjakytkentöjen tapauksessa kondensaattorin muiden osien jänniterasitus nousee huomattavasti. Läpilyönnin tapahtuessa elektrodit oikosulkeutuvat kyseisestä kohtaa muodostaen matalaimpedanssisen kohdan kondensaattoriin, joka ei pysty varastoimaan varausta. Käytännössä tämä tarkoittaa usein sitä, että kondensaattorin käyttöjännite on mitoitettava eristeen heikoimman kohdan mukaan. Ohutkalvokondensaattoreissa kalvoja asetetaan yleensä useampi päällekkäin, jolloin on erittäin epätodennäköistä, että kaksi heikkoa kohtaa osuvat samaan kohtaan ja toimintavarmuus paranee.

Metalloiduissa ohutkalvokondensaattoreissa metallointi tehdään niin ohueksi, että läpilyönnin tapahtuessa elektrodit höyrystyvät tai muuttuvat eristäväksi metallioksidiksi läpilyönnin kohdalla eristäen pisteen muusta virtapiiristä (ks. kuva 4.8). Tämän itseparantuvan rakenteensa (engl. *Self-healing*) ansiosta metalloidut ohutkalvokondensaattorit voidaan mitoittaa toimimaan lähes eristeen keskimääräisellä läpilyöntijännitteellä pienimmän läpilyöntijännitteen sijasta. Ainoa läpilyönnistä ja sen seurauksena tapahtuvasta itseparantumisesta aiheutuva haitta on marginaalinen kapasitanssin pieneneminen kondensaattorin efektiivisen pinta-alan pienentyessä. Pinta-alan muutos on kuitenkin niin olematon, että kondensaattorin kapasitanssin muutos on lähes mitätön vielä tuhansien itseparantumisten jälkeenkin. (Sarjeant *et al.* 1998)

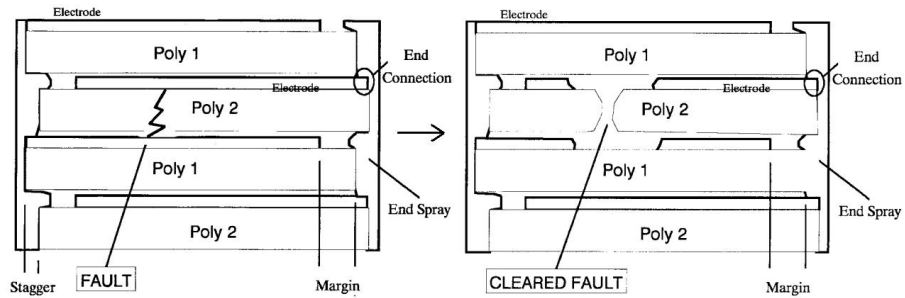
Kondensaattorin itseparantuvan rakenteen toimintaan vaikuttavat monet tekijät kuten metalloinnin paksuus t sekä jännitteen U ja kapasitanssin C suuruus. Näiden tekijöiden avulla voidaan arvioida itseparantumisessa vapautuvaa energiaa W yhtälön (4.6) mukaisesti. Energian tulisi olla riittävä metalloinnin höyrystymiseksi, mutta se ei saisi olla liian suuri, sillä tällöin oikosulun sammuminen ei välttämättä tapahdu tarpeeksi nopeasti, mikä voi johtaa koko kondensaattorin tuhoutumiseen. (Xin *et al.* 2000; Hua *et al.* 2009)

Liian suuren purkausenergian ongelmaa voidaan pienentää jakamalla polymeerikalvon metallointi segmentteihin, jotka on liitetty metalloinnin päähän eräänlaisten sulakkeiden avulla (ks. kuva 4.9). Tällöin läpilyönnin tapauksessa virta vioittuneelle segmentille kasvaa. Mikäli itseparantuminen ei toimi toivotulla tavalla, segmentille tuleva suuri virta höyrystää sulakkeen kalvon pinnalta poistaen koko segmentin virtapiiristä. Kondensaattorin kapasitanssi pienenee tässä tapauksessa, mutta komponentin tuhoutumiselta välttyään. (Hua *et al.* 2009) Käytännön sovelluksissa metalloinnin segmenttijakoa ei kuitenkaan juurikaan käytetä, sillä energia, joka vaaditaan itseparantumisen epäonnistumiseen, on todella suuri. Myös lisääntyvät kustannukset ja segmenttien virtapiiristä poistumisen aiheuttama melko suuri kapasitanssin menetys puoltavat perinteisen segmenttoimattoman metalloinnin käyttöä. (Oravala 2011).

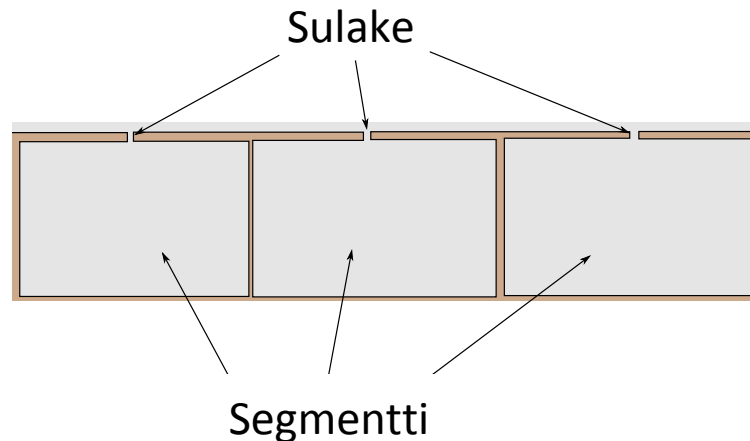
$$W \propto Ct^{1,8}U^{4,7} \quad (4.6)$$

4.3.2 Käyttökohteet

Itseparantuvan rakenteen, bipolaarisuuden, pienen kokonaissisäresistanssin ($ESR < 1\%$), häviöiden ($\tan \delta \ll 1\%$) sekä kohtuullisen energiatiheydensä vuoksi metalloidut ohutkalvokondensaattorit olisivat ihanteellisia vaihtoehtoja lähes kaikkiin kondensaattorisovelluksiin. Itseparantuva rakenne kasvattaa käyttöikää sekä luotettavuutta ja suuremman energiatiheyden tuomat säästöt materiaaleissa pienentävät myös kom-



Kuva 4.8: Itseparantumisen eteneminen kondensaattorissa. (Sarjeant *et al.* 1998)

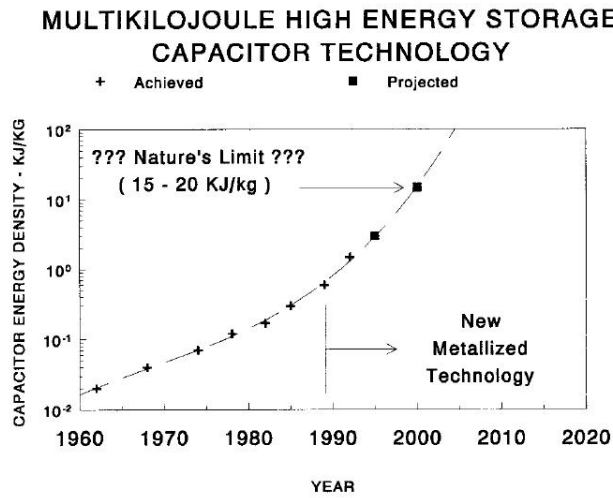


Kuva 4.9: Metalloiduissa ohutkalvokondensaattoreissa joskus käytetty turvakalvorakenne. Vian sattuesssa jollain segmentillä sulakkeen höyrystyminen poistaa segmentin virtapiiristä, mikäli itseparantuminen ei toimi toivotulla tavalla

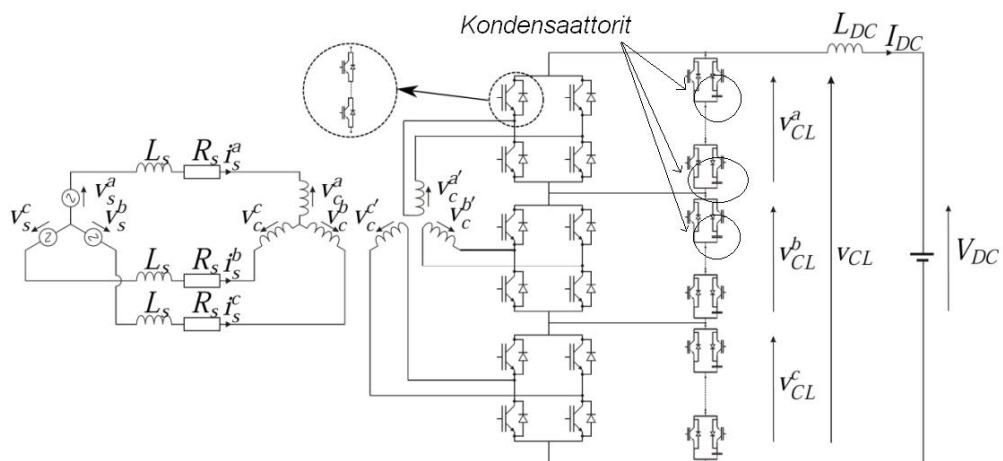
ponenttien hintaa. Itseparantuva rakenne tuo mukanaan kuitenkin myös rajoituksia. Ohuet elektrodit aiheuttavat rajoituksia komponenttikohtaiselle virralle sekä tekevät päätykontaktien valmistamisesta hankalaa. Liian suuret virrat suurilla jännitteillä lämmittävät kalvon metalloinnin ja päädyn sinkkipartikkeleiden välistä verraten korkearesistanssista kontaktia, mikä saattaa johtaa lopulta kontaktin irtoamiseen. Käytännössä tämä tarkoittaa, etteivät metalloidut kondensaattorirakenteet sovel- lu kohteisiin, joissa tarvitaan sekä suuria jännitteitä ($> 30kV$) että suuria virtoja ($> 200kA$). (Ennis *et al.* 1997; Sarjeant *et al.* 1998; Barshaw *et al.* 2007)

Tärkein metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden käyttökohde on sähköenergia- tekniikan sovellukset kuten yliaaltojen suodatus saastuneissa verkoissa ja loistehon tuottaminen lähellä kulutusta. (Sarjeant *et al.* 1998) Tulevaisuudessa hajautetun energiantuotannon lisääntymisen myötä tasajännitteen käyttö lisääntyy HVDC-/VSC-käytön muodossa. Näissä sovelluksissa tarvitaan sekä suuntaajien vaihto- että tasajännitepuolella kondensaattoreita suodattamaan yliaaltoja ja tarvittaessa syöt- tämään tehoa verkkoon transienttien aikana (ks. kuva 4.11). (Du 2007) Kuitenkin lisääntyvässä määrin kondensaattoreille on löydetty käyttöä myös puhtaasti ener- giavarastoina. Esimerkiksi aseteollisuus on löytänyt käyttöä nopeasti energiansa

purkaville kondensaattoreille kehittäessään esimerkiksi sähkömagneettista panssaria sekä sähkötermiskemiallista asetta (engl. *Electromagnetic armor*, *Electrothermal-chemical launch*). (Barshaw *et al.* 2007) Erona paristoihin ja akkuihin energiavarastona toimivan kondensaattorin varastoima energia voidaan purkaa hyvin nopeasti saaden aikaan suuria virtapulsseja. Sovelluskohteissa tyypillinen purkausaika on luokkaa $10\mu s - 10ms$. (MacDonald *et al.* 2009) Kondensaattoreiden energiatiheys on kasvanut 60-luvulta lähtien (ks. kuva 4.10) ja viimeisen 20 vuoden aikana metalloidun tekniikan myötä kehitys on ollut jatkuvaa. Nykyään on saatavilla metalloituja ohutkalvokondensaattoreita, joiden energiatiheys on luokkaa $2 - 3 \frac{J}{cm^3} / 2,4 - 2,7 \frac{kJ}{kg}$ ($6,6kV/100kJ/4600\mu F$). (MacDonald *et al.* 2009)



Kuva 4.10: Kondensaattoreiden energiatihedysten kehitys 1960-luvulta alkaen. (Sarjeant *et al.* 1998)

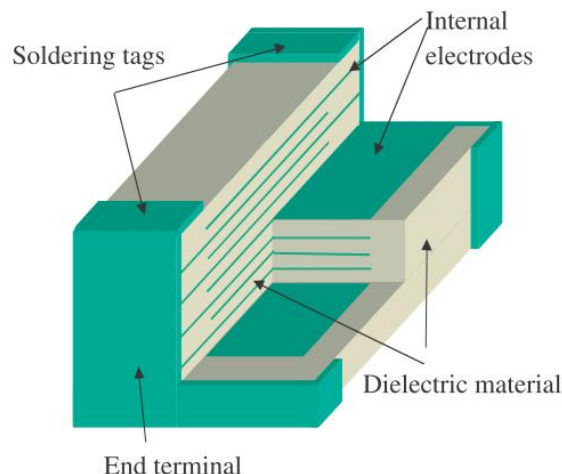


Kuva 4.11: Uudentyyppisen IGBT-transistoreita ja PWM-modulointia hyödyntävän kolmivaiheisen VSC-järjestelmän topologia. (Feldman *et al.* 2010)

4.4 Keraamiset kondensaattorit

Kuten kiilteestä valmistetut kondensaattorit, myös keraamista materiaalia eristeenä käyttävät kondensaattorit on suunniteltu pääsääntöisesti suuritaajuisiin elektronikkapiireihin esimerkiksi yliaaltojen suodatuksen ja ohitus- tai kytkentäkondensaattoreiksi. Rakenteeltaan keraamiset kondensaattorit ovat tyypillisesti kuvan 4.12 mukaisia monikerroksisia MLCC-rakenteita, joiden päätykontaktit on valmistettu jalometallista kuten palladiumista (Pd) tai platinasta (Pt). Nykyään myös esimerkiksi nikkeliä on käytetty elektrodeissa. (Kishi *et al.* 2003) Eristeenä käytetään yleensä bariumtitanaatti-pohjaisia ($BaTiO_3$) keraameja, joiden paksuus on muutaman mikrometrin luokkaa ($2\mu m - 5\mu m$). Valmistuksessa hienorakeinen keraami ruiskutetaan yli $1000^\circ C$ asteen lämpötilassa metallielektrodille. Kondensaattorin kapasitanssiin vaikuttava eristeen minimipaksuuden määrää rakeiden pienin mahdollinen koko, joka on mikrometrin luokkaa riippuen bariumtitanaattiin lisättävistä seosaineista. (Sarjeant *et al.* 1998; Kishi *et al.* 2003)

Ehdottomana keraamisten kondensaattoreiden etuna on eristemateriaalin erittäin suuri kapasitanssi, minkä vuoksi energia ja tehotiheys saadaan suureksi ja komponenttien koko pieneksi. Esimerkiksi $Y5V$ -materiaalin suhteellinen permittiivisyys voi olla jopa 18000, mikä on erittäin suuri verrattuna esimerkiksi polypropeenin vastaavaan arvoon $2,2 - 2,3$. Vastaavasti negatiivisina puolina keraamisilla kondensaattoreilla on kapasitanssin melko suuri lämpötilariippuvuus sekä prosenttien suuruusluokassa liikkuvat häviöt, jotka tosin riippuvat paljon käytetyistä materiaaleista sekä käyttötaajuudesta. Taulukossa 4.2 on esitetty muutamien kondensaattoreissa käytettyjen keraamisten materiaalien ominaisuuksia. (Kishi *et al.* 2003)



Kuva 4.12: Monikerroksisen keraamisen kondensaattorin rakenne avattuna (Kishi *et al.* 2003)

Taulukko 4.2: Eräiden keraamisten yhdisteiden tärkeitä ominaisuuksia liittyen eristinkäyttöön. (Kishi *et al.* 2003)

EIA nimi	ϵ_r	$BaTiO_3$ - pitoisuus (%)	Seosaineet	Raekoko (μm)
NPO(C0G)	100	10 – 50	$TiO_2, CaTiO_3, Nd_2Ti_2O_7$	1
X7R(BX)	4000	90 – 98	MgO, MnO, Nb_2O_5, CoO	< 1,5
Z5U	14000	80 – 90	$CaZrO_3, BaZrO_3$	3 – 10
Y5V	18000	80 – 90	$CaZrO_3, BaZrO_3$	3 – 10

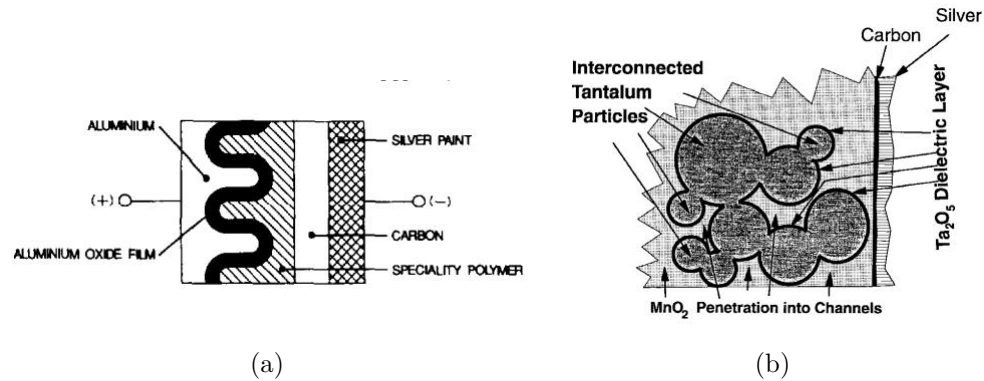
4.5 Elektrolyyttikondensaattorit

Elektrolyyttikondensaattorilla tarkoitetaan kondensaattoria, missä elektrodit on upotettu elektrolyyttiin. Kun sopivasti valittujen elektrodien välille tuodaan tasajännite, muodostuu anodin pinnalle oksidikerros, mikä toimii eristemateriaalina kondensaattorissa. Tyypillisesti elektrodimateriaalina käytetään joko alumiinia (Al) tai tantaalia (Ta), joiden parina toisena elektrodina toimii esimerkiksi elektrolyyttihiili-hopea-elektrodi. jolloin muodostunut oksidikerros on alumiinioksidi (Al_2O_3) tai tantaalioksidi (Ta_2O_5). Elektrolyyttikondensaattoreissa elektrolyyttinä toimiva materiaali voi olla joko neste tai kiinteä. Nykyisin käytetään pääasiassa kiinteitä eristeitä kuten mangaanioksidia (MnO_3) tantaalin tapauksessa ja erityistä sähköä johtavaa polymeeriä (engl. *Speciality polymer*) alumiinin tapauksessa. (Nishino 1996; Sarjeant *et al.* 1998)

Elektrolyyttikondensaattorin ideana on, että huokoisen tantaalin tai alumiinin pinnalle muodostuvan eristeoksidin pinta-ala on todella suuri. Tällöin pientenkin yksikköjen kapasitanssi saattaa olla jopa satoja millifaradeja ($\sim 100mF$), vaikkei oksidin suhteellinen permittiviteetti ylläkään esimerkiksi bariumtitanaatin suuruusluokkiin. Eristeen muodostuminen elektrodin pinnalle on kuitenkin polariteetistä riippuva asia ja vaatii tasajännitteen elektrodien välille. Vastakkainen polariteetti pelkistäisi hapettuneen elektrodin, minkä vuoksi elektrolyyttikondensaattoreita käytetään lähinnä tasajännitepiireissä esimerkiksi yliaaltojen suodatuksen. Kondensaattorin häviöt ovat myös verraten suuret eli muutaman prosentin luokkaa. (Nishino 1996; Sarjeant *et al.* 1998)

4.6 Superkondensaattorit

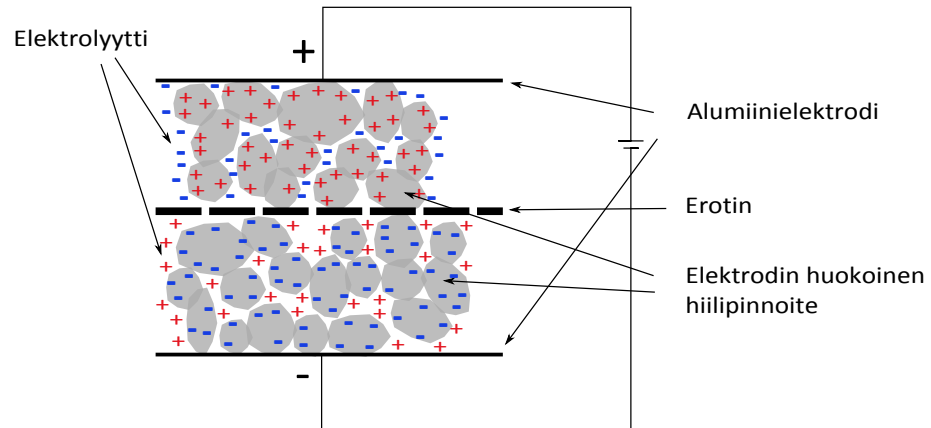
Superkondensaattorit voitaisiin periaatteessa luokitella elektrolyyttikondensaattoreiksi, sillä niidenkin rakenteen keskeinen osa on varausta siirtävä elektrolyytti. Niiden toimintaperiaate ja ominaisuudet poikkeavat kuitenkin ratkaisevasti elektrolyyttikondensaattoreista, joten on perusteltua käsitellä superkondensaattorit erikseen. Super-



Kuva 4.13: (a) Alumiini- (Nishino 1996) ja (b) Tantaalielektrolyyttikondensaattorin rakenne (Sarjeant *et al.* 1998)

kondensaattorin toimintaidea perustuu siihen, että varauksen siirtyminen elektrodien pinnoitteena käytettyjen kiinteiden sekä huokoisten hiilirakenteiden ja nestemäisen elektrolyytin välillä on lähes olematonta. Kun elektrodien välille tuodaan tasajännite, anodille kertyvä positiivinen varaus vetää Coulombisen vetovoiman avulla läheisyyteensä elektrolyytin negatiivista varausta ja katodin negatiivinen varaus elektrolyytin positiivista varausta (ks. kuva 4.14). Molemmille elektrodeille syntyy kerros, missä suuri määrä vastakkaismerkkistä varausta on varastoitunut sekä elektrodeille että elektrolyyttiin elektrodien välittömään läheisyyteen. Tätä kerrosta kutsutaan EDL-kerrokseksi (engl. *Electrical double layer*), mistä johtuen superkondensaattoreita kutsutaan toisinaan myös EDLC-kondensaattoreiksi (engl. *Electrical double layer capacitor*). Hapettumis- tai pelkistysreaktioita elektrodeilla ei tapahdu eikä myöskään varauksen siirtymistä elektrodien ja elektrolyytin välillä. Tästä johtuen superkondensaattorit ovat tyypillisesti bipolaarisia. (Nishino 1996; Sarjeant *et al.* 1998)

Nimensä superkondensaattorit saavat siitä, että huokoisten hiilielektrodien ansiosta varausta varastoiva aktiivinen pinta-ala on todella suuri ja täten kondensaattoriyksikköjen kapasitanssi voi olla tuhansia faradeja yksikkökoon ollessa kuitenkin pieni (ks. kuva 4.15). Yksikkökoko saadaan puristettua pieneksi, sillä paksua eristemateriaalia ei superkondensaattoreissa tarvita. Rakenteensa vuoksi EDLC-kondensaattorit kestävät kuitenkin vain muutaman voltin suuruisia jännitteitä, mikä rajoittaa sovellusten määrää. Suuren energiatiheytensä ansiosta käyttötarkoituksia kuitenkin löytyy ja tulevaisuuden sovelluskohteita superkondensaattoreille ovatkin esimerkiksi yleistymässä olevat sähköautot, UPS-laitteet sekä jotkut sotilaskäytöt. Pattereihin verrattuna superkondensaattorit pystyvät purkamaan energiansa todella nopeasti eikä jatkuva superkondensaattoreiden purku ja lataus käytännössä kuluta niitä, sillä teoriassa rakenteessa tapahtuu vain varauksen siirtymistä. (Nishino 1996; Sarjeant *et al.* 1998)



Kuva 4.14: Superkondensaattorin periaatteellinen rakenne, missä alumiinielektrodien huokoiseen hiilipinnoitteeseen syntävä varaus kerää ympärillä olevaan elektrolyyttiin vastakkaismerkkisen varauksen. Välissä erotin varmistaa, etteivät hiilipinnoitteet kosketa toisiaan.



Kuva 4.15: Kaupallisesti saatavilla oleva superkondensaattori ($U_n = 2,7V$, $C = 3000F$) (TecateGroup 2011)

5. MITTAUSJÄRJESTELYT

Pääasiallisena tarkoituksena tässä työssä oli selvittää, mitkä kondensaattoreiden ominaisuudet ovat keskeisiä tasajännitesovelluksissa ja miten näitä ominaisuuksia voidaan mitata. Mittausten tarkoituksena on toimia pohjatyönä ja referenssinä myöhemmin NANOCOM-projektissa nanopartikkeleita sisältävästä polypropeenista valmistettavien kondensaattorielementtien tutkimista varten. Työn suorittamista varten saatiin 48kpl ALSTOM Grid Oy:n valmistamaa metalloitua ohutkalvokondensaattorielementtiä ($U_n^{ac} = 525V$ ja $C_n = 48,8\mu F$). Kondensaattoreiden kalvon metallointi on jatkuvasti ohenevaa ja sen paksuus on $8,8\mu m$. Polypropeenikalvon ja metalloinnin on valmistanut Tervakoski Films Group.

Työssä mitattiin kondensaattoreiden ominaisuuksia kolmella eri tavalla, joista kahden menetelmää käytettiin mittaamaan kondensaattoreiden sisäistä resistanssia: sisäistä purkautumista ja nopeutettua sisäistä purkautumista. Saatu sisäinen resistanssi tai jännitehäviö kuvaa kondensaattorin vuotovirtaa. Lisäksi mitattiin kondensaattoreiden eristysmateriaalin läpilyöntilujuutta itseparantuvaa rakennetta hyväksikäyttäen. Kuvassa 5.1 on nähtävissä pääpiirteissään työssä käytetty mittausjärjestelmä.



Kuva 5.1: Sisäisen resistanssin mittauksessa käytetty mittausjärjestelmä.

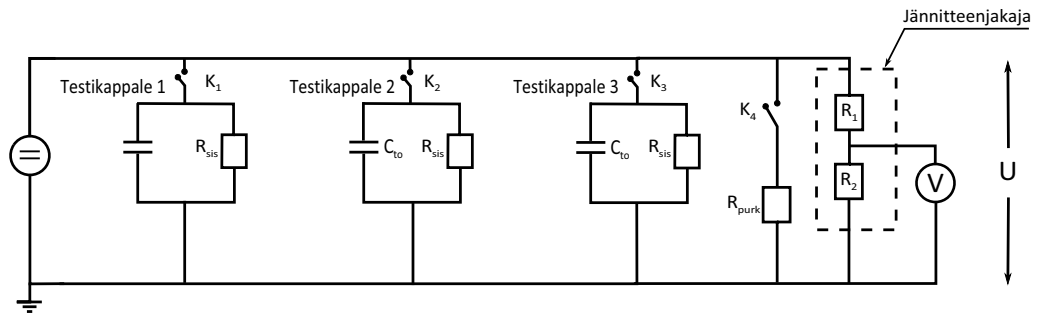
5.1 Mittausjärjestelmien rakenne

5.1.1 Sisäisen resistanssin mitta

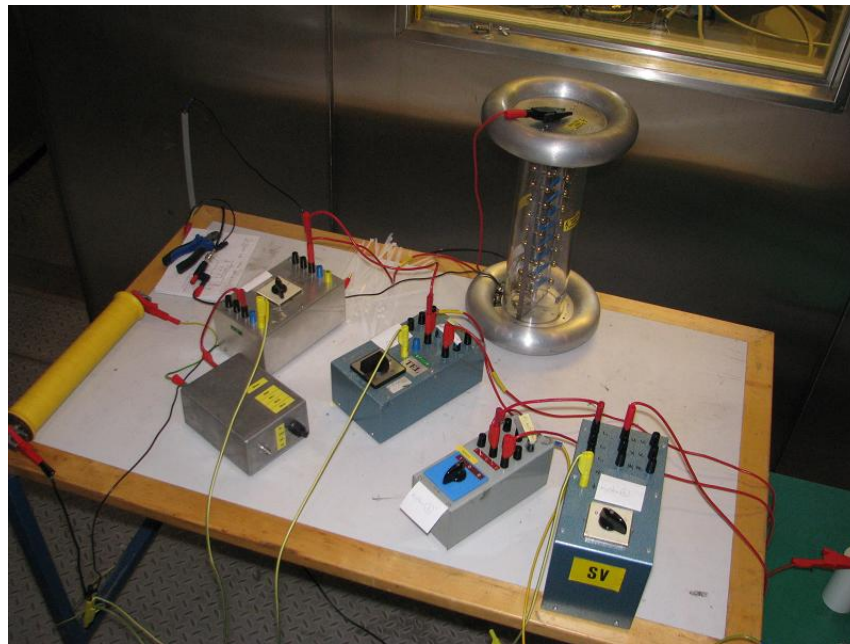
Kondensaattorin sisäinen purkautuminen

Kondensaattorin sisäistä purkautumista mitattiin kuvan 5.2 mukaisella mittausjärjestelmällä. Ideana oli ladata kondensaattoreihin jännite, avata virtapiiri ja jättää kondensaattorit purkautumaan sisäisesti. Sanden ja Ildstad (1998) ovat tutkineet polypropeenin ominaisuuksia tasajännitteellä. Heidän tulostensa perusteella $20\mu\text{m}$ paksuisen polypropeenikalvon vuotovirta on noin $2 - 20\text{nA}/\text{m}^2$ riippuen käytetyistä elektrodeista. Tässä työssä käytetyille elementeille voidaan näin ollen arvioida sisäisen resistanssin suuruusluokkaa, kun tiedetään kalvon efektiivinen pinta-ala ja oletetaan jännitteen säilyvän lähes vakiona. Tällöin sisäiseksi resistanssiksi saataisiin noin $R_p \approx 2 - 20\text{G}\Omega$. Vastuksen arvon ylärajalla yhden prosenttiyksikön pudotus kestäisi yhtälön (5.1) mukaan laskettuna noin 2h. Käytetyissä kondensaattoreissa metallointimateriaalina oli käytössä sinkki (Zn), mikä toimii ilmeisen hyvin vuotovirtaa ajatellen, sillä varsin pian huomattiin, että kondensaattoreiden sisäinen resistanssi oli lähes kertaluokkaa arvioitua suurempi. Jotta edes prosentin suuruusluokkaa oleva jännitehäviö saataisiin aikaiseksi, kondensaattoreita päätettiin purkaa vuorokauden ajan. Hans Oravalan kanssa käytyjen keskustelujen perusteella varausjännite U_0 valittiin siten, että $U_0 = 2U_n^{ac}$. (Oravala 2011)

Kondensaattorit varattiin ensin Spellman 1200 tasajännitelähteellä kytkimien K_1 , K_2 ja K_3 ollessa suljettuina ja kytkimen K_4 ollessa auki. Jännitteen saavuttaessa halutun tason kytkimet avattiin viiden (5) sekunnin välein, jolloin saatiin tarkka jännite kunkin kondensaattorin irrottamisen aikaan. Käytännössä systeemin jännite U putosi hieman (n. $10 - 20\text{V}$) vasta avattaessa kytkin K_3 , joten jokaisen kondensaattorin jännitemittauksen alkuarvona käytettiin kymmenen (10) sekunnin ajanjakson keskiarvoa, jolloin kytkimet avattiin. Lopuksi kondensaattoreiden maakytkentä vielä irrotettiin, jotta laboratoriossa samaan aikaan suoritettavat syöksyjännitekokeet eivät vaikuttaisi tuloksiin. Syöksyjännitekokeiden aikana suurjännitelaboratorion maadoituspisteen potentiaali suhteessa sähköverkon maahan saattaa heilahdella merkittävästikin hetkellisesti generaattorin energian purkautuessa maahan. (Lahti 2011) Kondensaattorit jätettiin purkautumaan vuorokaudeksi, jonka jälkeen jännitteet mitattiin sulkemalla kytkimet järjestyksessä K_1 , K_2 ja K_3 . Saatua tulos kuvaa kondensaattorin sisäistä resistanssia eli vuotovirtaa. Kytkimien ja elementtien kytkennät ovat nähtävissä kuvissa 5.3 ja 5.4.



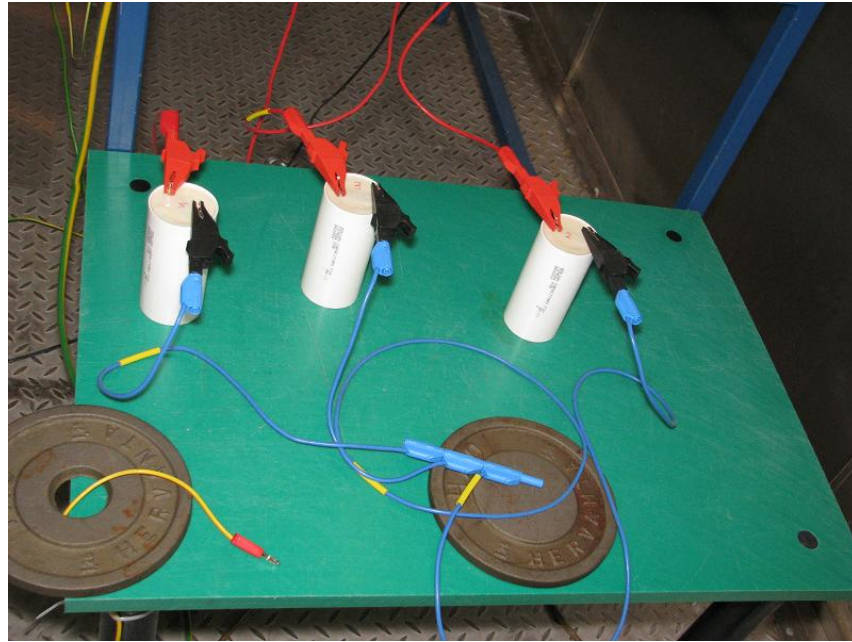
Kuva 5.2: Sisäisessä purkautumisessa käytetyt mittausjärjestelyt. Kuvassa R_{sis} on kondensaattorin sisäinen vastus, C_{to} kondensaattorin kapasitanssi, $R_{purk} = 5,8k\Omega$ kondensaattorin purkamiseen käytettävä vastus ja jännitteenjakajan jakosuhde $R_2 : R_1 = 1 : 1000$.



Kuva 5.3: Työssä käytetyt kytkimet, resistanssit ja jännitteenjakaja.

Nopeutettu purkautuminen

Käytännön mittausten suorittaminen edellä mainitulla menetelmällä kestää ajallisesti melko kauan, kun mittausten jälkeen näytteitä on pidettävä oikosuljettuna vielä mittaustajan pituinen aika, jotta kondensaattorit purkautuisivat mahdollisimman hyvin ja tilanne ennen uutta mittausta vastaisi mahdollisimman hyvin tilannetta ennen edellistä mittausta. Tilastollisuuden saamiseksi mukaan mittauksiin mittaustajasta muodostuu kohtuuttoman pitkä vuorokauden purkausajan vuoksi. Mittausten nopeuttamiseksi päätettiin kokeilla kondensaattoreiden nopeutettua purkamista. (Hua *et al.* 2009) Periaatteena on kondensaattoreiden purkaminen rinnan $1G\Omega$ jännitteenjakajan kanssa kuvan 5.5 mukaista piiriä käyttäen. Tällöin kuvan piirin jännitettä U voidaan kytkimien K_1 ja K_2 ollessa auki mallintaa eksponenttifunktiolla yhtälön



Kuva 5.4: Sisäisessä purkauksessa käytettyjen elementtien kytkentä

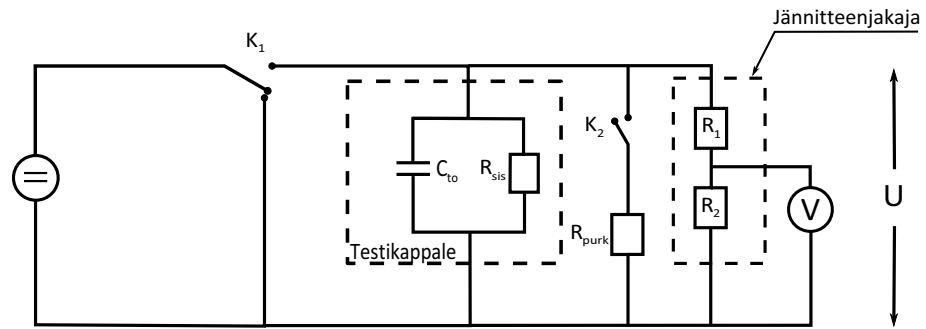
$$U = U_0 e^{-\frac{t}{R_{tot}C_{to}}} \quad (5.1)$$

mukaisesti, missä

$$R_{tot} = \left(\frac{1}{R_{sis}} + \frac{1}{R_1 + R_2} \right)^{-1} \quad (5.2)$$

ja C_{to} kondensaattorin kapasitanssi. Menetelmän etuna nopeutuneiden mittausten lisäksi olisi reaaliaikainen jännitteen seuranta. Hua *et al.* (2009) ovat mitanneet kyseisellä menetelmällä menestyksekkäästi metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden kyllästinaineen vaikutusta jännitteen pysyvyyteen eli sisäiseen resistanssiin. Heidän tapauksessaan jo kymmenen minuutin purkausaika oli riittävä, kun kondensaattoreiden ja jännitteenjakajan resistanssit olivat satojen megaohmien suuruusluokkaa. Koska tässä työssä käytettyjen kondensaattoreiden sekä jännitteenjakajan resistanssit ovat huomattavasti suurempia, voidaan olettaa myös purkuajan olevan vastaavasti pidempi.

Yhtälön (5.1) mukaista sovitusta voidaan käyttää myös sisäisen purkautumisen tapauksessa, vaikka tällöin sovitukseen on käytössä ainoastaan kaksi (2) pistettä: alkupiste ja mittauspiste vuorokauden kohdalla. Kahden pisteen perusteella saadaan kuitenkin arvio sisäisen resistanssin suuruusluokasta. Tässä tapauksessa siis $R_{tot} = R_{sis}$.



Kuva 5.5: Nopeutetussa purkamisessa käytetyt mittausjärjestelyt. Kuvassa R_{sis} on kondensaattorin sisäinen, C_{to} kondensaattorin kapasitanssi, R_{purk} mittauksen loputtua kondensaattorin purkamiseen käytettävä vastus ja jännitteenjakajan jakosuhde $R_2 : R_1 = 1 : 1000$.

5.1.2 Lämpötilojen mittaus

Kondensaattoreiden eristemateriaalina käytetyn polypropeenin lämpötilojen tarkastelemiseen käytettiin vastaavanlaista koejärjestelyä kuin sisäisen purkauksen mittauksessa käytettiin. Erona kuvassa 5.2 näkyvään järjestelyyn nähden kytkimiä ei lämpötilojen mittauksessa käytetty, vaan piiri oli katkaistu kytkimien K_1 , K_2 ja K_3 kohdilta ja näin erotettu ylimääräiset näytteet mittauspiiristä. Kytkimen K_4 tilalla käytettiin maadoitussauvaa. Kytkimet poistettiin, koska ne oli suunniteltu pienjännitteille ja työturvallisuuden vuoksi niitä ei käytetty jännitteiden ollessa jopa $4kV$. Mittausjärjestelyt on nähtävissä kuvassa 5.6.



Kuva 5.6: Lämpötilojännitteen mittauksessa käytetyt mittausjärjestelyt ja laitteet

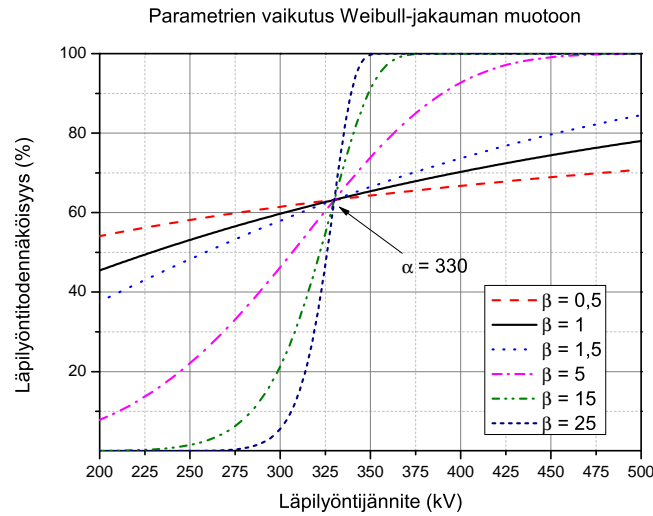
Läpilyöntilujuuden tarkastelussa hyödynnettiin kondensaattoreiden itseparantuvaa rakennetta. Jännitettä nostettiin tasaisen hitaasti noin nopeudella $7 - 10\text{V/s}$, jotta läpilyöntien eli itseparantumisten jännitteet pystyttiin kirjaamaan ylös. Samat kuusi näytettä, joita käytettiin myös aiemmin vuotovirtamittausten tapauksessa, olivat käytössä myös näissä mittauksissa. Jokaisesta kuudesta näytteestä kuunneltiin jokaisessa lämpötilassa kolme (3) ensimmäistä itseparantumista, joiden keskiarvosta saadaan arvio materiaalin läpilyöntilujuudesta kyseisessä lämpötilassa. Koska nämä kuusi näytettä olivat jo läpikäyneet aiemmat rasitukset vuotovirtatestien ja aiempien lämpötilojen muodossa eikä niissä mahdollisesti tapahtuneista muutoksista voinut olla varma, jokaisessa lämpötilassa mitattiin lisäksi kolme uutta näytettä. Näille näytteille kirjattiin ylös jännitteet ensimmäisen (U^1), viiden ensimmäisen (U^5) ja 15 (U^{15}) ensimmäisen itseparantumisen kohdalla. Lisäksi arvioitiin jännitettä, jolloin itseparantumiset muuttuivat jatkuviksi (U^{jva}). Nämä näytteet vaihdettiin uusiin aina lämpötilaa muutettaessa.

Weibull-jakauma

Läpilyöntitapahtuma on aina luonteeltaan stokastinen, jolloin tarkkoja läpilyöntiluuksia on mahdotonta esittää missään muodossa. Keskiarvon laskeminen perustuu olettamukseen, että läpilyöntitodennäköisyys on normaalijakautunut suure läpilyöntijännitteen funktiona. Rasitustestien on usein kuitenkin todettu noudattavan paremmin Weibull-jakaumaa varsinkin tarkasteltaessa läpilyöntiaikaa läpilyöntijännitteen funktiona. (Clarkson 2011; Dissado ja Fothergill 1991) Weibull-jakauman soveltuvuudesta läpilyöntitodennäköisyyden tarkastelemiseen läpilyöntijännitteen funktiona on olemassa ristiriitaisia näkemyksiä, mutta tässä työssä sitä kuitenkin hyödynnetään, sillä jakauma on melko yleisesti käytetty tämän tyyppisissä tarkasteluissa. (Dissado ja Fothergill 1991)

Weibull-jakauman kumulatiivinen kaksiparametrinen tiheysfunktio on esitetty yhtälössä 5.3 ja se on erityistapaus kolmiparametrisestä Weibull-jakaumasta. Yhtälössä α on funktion mitoitusparametri, β muotoparametri, x on mahdollisesti Weibull-jakautunut mitattu suure eli tämän työn tapauksessa läpilyöntijännite ja $F(x)$ todennäköisyys sille, että läpilyönti tapahtuu jännitteen saavuttaessa arvon x . Kyseiselle funktiolle siis pätee, että $F(0) = 0$ ja $\lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = 1$. Mitoitusparametri α vastaa suoraan läpilyöntitodennäköisyyttä 63,2%. Kuvassa 5.7 on havainnollistettu parametrien vaikutusta kaksiparametrisen Weibull-jakauman muotoon. Perinteisesti Weibull-jakauman soveltuvuutta on tarkasteltu koordinaatistossa, joka on skaalattu y-akselin suhteen kaksinkertaiseksi käänteiseksi logaritmiseksi asteikoksi ($\ln(-\ln(1-y))$), engl. *Double logarithmic reciprocal scale*) ja x-akseli logaritmiseksi asteikoksi ($\ln x$). Tällöin mittausten noudattaessa Weibull-jakaumaa piirretty kuvaaja on suora ja asteikon skaalaus toimiva. (Montanari *et al.* 2004)

$$F(x; \alpha, \beta) = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{x}{\alpha} \right)^\beta \right\} \quad (5.3)$$



Kuva 5.7: Parametrien vaikutus Weibull-jakauman kumulatiivisen kaksiparametrin tiheysfunktion muotoon ja paikkaan. Tämän kuvan kanssa identtinen kuvaaja tässäkin työssä käytetyssä logaritmisessa koordinaatistossa on nähtävissä liitteessä B helpottamaan kuvaajien analysointia (ks.kuva B.11).

Jotta saataisiin käsitys siitä noudattavatko saadut läpilyöntijännitteet Weibull-jakaumaa, täytyy laskea kutakin jännitettä vastaava kumulatiivinen läpilyöntitodennäköisyys. Tämä tapahtuu järjestämällä läpilyönnit suurusjärjestykseen ja arvioimalla todennäköisyys jokaiselle järjestysluvulle yhtälön (5.4) mukaisesti, missä $P_F(i, n)$ on järjestyksessä i :n:n pisteen läpilyöntitodennäköisyys n -läpilyönnin joukossa. Näin saatuihin läpilyöntitodennäköisyyksiin voidaan sovittaa paras mahdollinen Weibull-jakauman mukainen suora ja arvioida tätä kautta, miten hyvin saadut tulokset noudattavat jakaumaa. Tässä työssä sovitusta tehdään Matlab-ohjelmalla, jolloin saadaan nopeasti ja luotettavasti myös 95% luottamusrajat sovitetulle suoralle. (Montanari *et al.* 2004; Dissado ja Fothergill 1991)

$$P_F(i, n) = \frac{i - 0,44}{n + 0,25} * 100\% \quad (5.4)$$

5.2 Mittausjärjestelmän laitteet

5.2.1 Mittalaitteet

Häviöiden ja kapasitanssin mittaus

Kondensaattorielementtien kapasitanssin ja häviöiden mittaukseen sekä näiden ominaisuuksien tarkastelemiseen eri lämpötiloissa oli tarkoitus käyttää IDA 200-

mittalaitteistoa, jonka herkkyysalue on nähtävissä kuvassa A.1. Tässä työssä käytettyjen kondensaattorielementtien kapasitanssi on kuitenkin $48,8\mu F$, mikä tarkoittaa, että mittaukset onnistuisivat vain n. $1Hz$ taajuudella (ks. kuva A.1). Elementtien häviöt ja kapasitanssi mitataan kuitenkin rutiinikoestuksessa $1kHz$ taajuudella, joten vertailu näiden mittausten välillä on mahdotonta. Lisäksi IDA:lla mitatut arvot olivat varsin sattumanvaraisia, joten mittalaitteiston toimivuutta päätettiin kokeilla yleisesti.

Toimivuuden tarkastamiseksi päätettiin mitata ainoastaan BOPP-kalvojen kapasitanssin ja häviöiden käyttäytymistä kalvopakisuuden funktiona. Elektrodipinnoilla käytettiin metalloitua kalvoa kontaktien toimivuuden takaamiseksi. Näiden kalvojen väliin asetettiin 4, 8 ja 12 metalloimatonta suurjännitekondensaattorin eristekalvoa. Tulokset on nähtävissä liitteen A kuvissa A.2 ja A.3. Tästä nähdään, että IDA mittaa oikein pienien kapasitanssien häviöt ja kapasitanssin, sillä kokeessa häviöt pysyvät samana ja kapasitanssi pienenee eristepakisuuden kasvaessa. $50Hz$:n kohdalla näkyvä piikki johtunee verkkotaajuisesta sähkömagneettisesta häiriöstä, sillä mittaukset suoritettiin kaapelitikkaiden läheisyydessä. Sen sijaan kuvassa A.4 nähdään, miten IDA:n häviömittaukset kondensaattorielementille eivät vastaa todellisuutta oikeastaan missään vaiheessa. Virhe jo mittaustarkkuuden rajoihin menevässä $1Hz$ pisteessä on melko suuri. Virhe saattaa johtua kontaktin huonoudesta, sillä IDA:lla elementit jouduttiin mittaamaan ilman kontaktiresistanssia osittain eliminoivaa 3-pisteistä mittausta. QuadTech 7600 suorittaa mittaukset nelinapamittauksina, jolloin kontaktiresistanssin vaikutus mittaustulokseen poistuu.

Jännitteen ja lämpötilan mittaus

Vuotovirran mittausjärjestelyjen ohjaus rakennettiin käyttäen Labview-ohjelmistoa. Jännitemittaus toteutettiin pääasiassa NI PCI-6221-mittakortin (16-Bit, $250kS/s$) sekä Spellmannin 1200-mallisen $1 : 1000/1G\Omega$ -suuruisen resistiivisen jännitteenjakajan avulla. Lämpilyöntijännitteiden mittauksissa jännitteenmittaukseen käytettiin sekä tavallista Fluken yleismittaria että Keithley 2001-mallin yleismittaria. Näiden kahden mittarin lukemien perusteella Spellmann 1200-tasajännitelähteen oman mittarin lukeman todettiin olevan virheellinen. Jännitteenjakajana lämpilyöntimittauksissa käytettiin Tektronik P6015A $1 : 1000/100M\Omega$ -suuruista jakajaa. Lämpötila-anturina käytettiin molemmissa tilanteissa sääkaapin oman anturin lisäksi PT100-anturia yhdistettynä Keithley 2000-mallin yleismittariin.

5.2.2 Lämpötilan hallintalaitteet

Nichtnoicht-sääkaappi

Lämpötilan kontrolloimiseen tässä työssä käytettiin Köttermannin sääkoestuskaappia, joka on nähtävissä kuvassa 5.8. Kaapin lämpötilaa voidaan portaattomasti säätää välillä $-40... + 90^{\circ}\text{C}$, mikä on tämän työn puitteissa riittävä. Kaapin läpiviennistä vietiin neljä (4) 8kV kaapelia sekä $PT100$ -mallinen lämpötila-anturi sisään ja poistumiskaapelit vedettiin tiivistysten välistä 1kV kaapelilla. Lämpötila-anturi asetettiin käyttämättömään elementtiin poratusta reiästä sisään, jolloin voitiin mahdollisimman tarkasti seurata näytteiden sisällä olevaa todellista lämpötilaa. Koelämmitysten perusteella elementit lämpiävät hyvin lähelle tavoitelämpötilaa noin kahden tunnin lämmityksen aikana.



Kuva 5.8: Lämpötilan hallintaan käytetty Nichtnoicht-sääkaappi.

Säähuone

Käytännön näkökulmasta sääkaapin kylmin mahdollinen lämpötila -40°C on täysin riittävä kondensaattoreiden käyttöä ajatellen. Tutkimuksellisesti olisi kuitenkin mielenkiintoista tutkia kondensaattoreiden lämpötilakäyttäytymistä mahdollisimman laajalla lämpötilavälillä. Tätä varten hyödynnettiin Tampereen teknillisen yliopiston suurjännitelaboratorion tiloissa olevaa noin 100m^3 suuruista säähuonetta, missä lämpötilan säätöalue on $-65^{\circ}\text{C} - +70^{\circ}\text{C}$. Käytännössä tässä työssä säähuoneessa suoritettiin suuri osa mittauksista, sillä se tarjoaa lähes häiriöttömän ympäristön. Huonetta ei loppujen lopuksi tässä työssä käytetty lämpötilan kontrolloimiseen, sillä sääkaapilla toteutettu lämpötila-alue todettiin riittäväksi.



Kuva 5.9: Tampereen teknillisen yliopiston tiloissa oleva säähuone.

5.3 Mittausjärjestelmän ongelmia

5.3.1 Jännitestabiilius

Alkuperäisenä tarkoituksena työssä oli mitata kondensaattorin vuotovirtaa suoraan asettamalla kondensaattorin yli stabiili tasajännite. Mittaamalla jännite kondensaattorin kanssa sarjassa olevan $2,5k\Omega$ suuruisen vastuksen yli, päästään Keithleyn 2001 Multimeter-mittalaitteella mikrovolttien tarkkuuteen, mikä tällöin tarkoittaa virrassa nanoampeerien tarkkuutta. Ongelmaksi muodostui loppujen lopuksi jännitelähteenä käytettävän Spellmanin SL 1200-teholähteen stabiilius sekä jännitteen säröisyys. Jännitesäröä yritettiin suodattaa lisäämällä teholähteen kanssa rinnan 2 sarjaan kytkettyä noin $60\mu F$ suuruista kondensaattorielementtiä. Särö saatiinkin poistettua lähes täysin, mutta jännitteen stabiilius kärsi toimenpiteessä vuotovirran kasvatettua hieman entisestään.

Huomattavan osan vuotovirrasta huomattiin kulkevan kondensaattorin yli olleen jännitemittauksen kautta. Mittauksessa käytettiin Keithley 2000 Multimeter-mittaria, jonka sisäänmenoimpedanssi $Z_{in} \approx 10M\Omega$. Kondensaattoreiden sisäisen resistanssin ollessa satojen gigaohmien suuruusluokkaa mittarin läpi kulkevan vuotovirran voidaan todeta olleen todella suurta verraten kondensaattoreiden läpi kulkevaan vuotovirtaan. Poistamalla reaaliaikainen jännitemittaus järjestelmästä jännitteen stabiilius parani huomattavasti, sillä vuotovirran pienentyessä jännitteensäädön rajat tulevat hitaammin vastaan. Jotta kyettäisiin mittaamaan suoraan kondensaattorin yli olevaa vuotovirtaa, olisi virtalähteen kuitenkin kyettävä syöttämään tasaisesti kyseistä nanoampeerien suuruusluokassa olevaa virtaa eikä käytössä ollut jännite-

lähde edes spesifikaatioiden mukaan kykene siihen. Näiden syiden vuoksi suorasta vuotovirran mittauksesta luovuttiin. (Spellman 2011)

6. TULOSTEN KÄSITTELY

6.1 Sisäinen resistanssi

6.1.1 Mittausmenetelmien vertailu

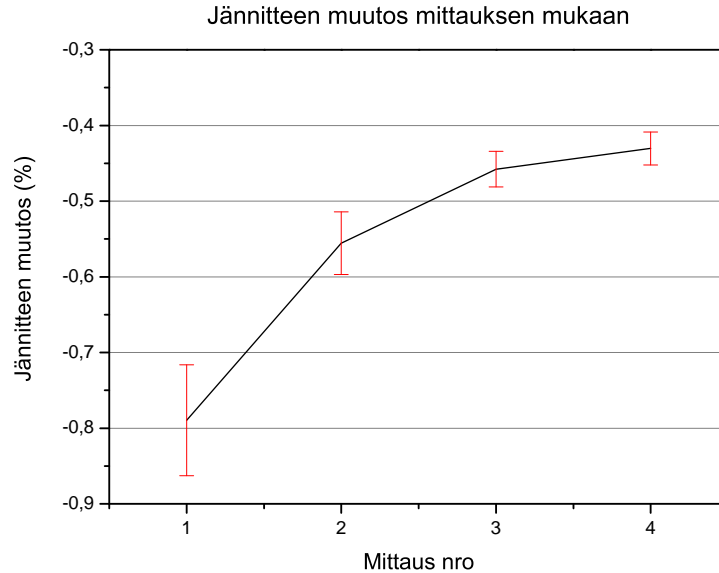
Sisäinen purkautuminen

Ensimmäisissä mittauksessa käytettiin viittä (5) näytettä, kunkin mittauksen pituus oli 1 vuorokausi ja mittausten välillä näytteet olivat oikosuljettuina yhden vuorokauden ajan. Mittaustulokset on nähtävissä taulukossa 6.1. Kuvassa 6.1 on nähtävissä ensimmäisten neljän mittauksen perusteella saadut jännitteenalenemat, kun jännitegradienttina on käytetty $120\text{V}/\mu\text{m}$. Selvästi nähdään, että jännitteenalenema pienenee mittausten edetessä. Tämä tarkoittaa, että kondensaattorin sisäinen resistanssi kasvaa jostain syystä mittausten edetessä, jolloin siis aika, jona näytteet ovat olleet jännitteisinä, kasvaa. Syynä on todennäköisesti avaruusvarauksen kertyminen kuvan 3.10 mukaisesti eristeenä käytettyyn polypropeeniin. Elektrodien läheisyyteen kertyvä negatiivinen avaruusvaraus voimistaa kenttää lokaalisti katodin läheisyydessä, mutta pienentää sitä anodin läheisyydessä (Stancu *et al.* 2009), mikä muodostaa eräänlaisen pullonkaulan elektronien liikkumiselle elektrodilta toiselle. Tämän vuoksi mittausten edetessä sisäinen resistanssi kasvaa (engl. *Space charge limited conduction*). Vastaavan tyyppinen tilanne on esimerkiksi yksinkertaisen tanko-tasoelektrodivälin tapauksessa, missä positiivisen avaruusvarauksen kertyminen katodin läheisyyteen pienentää kenttää elektrodivälissä ja kasvattaa välin läpilyöntilujuutta. (Aro *et al.* 2003; Dissado ja Fothergill 1991)

Kuvasta 6.1 voidaan lisäksi havaita, että näytteiden keskimääräinen hajonta pienenee mittausten edetessä. Tämä ilmiö voidaan yksinkertaisesti selittää siten, että kaikki näytteet ovat tulleet tehtaalta ja käyneet läpi rutiinikoestuksen, mihin sisältyy häviöiden ja kapasitanssin mittausta sekä pulssivirtakokeita. Vaihtojännitteellä tehdyt mittaukset jättävät kuhunkin juuri valmistuksesta tulleeeseen kondensaattoriin hieman erilaisen avaruusvarausjakauman, mikä tasoittuu mittausten edetessä.

Vaikka sisäisen resistanssin kasvu on toisaalta hyvä asia kondensaattorin käyttöä ajatellen, saattaa avaruusvaraus eristeessä aiheuttaa toisenlaisia ongelmia. Kentän kasvu lokaalisti katodin läheisyydessä altistaa eristeen tämän osan keskimääräistä suuremmalle kentänvoimakkuudelle. Tämä saattaa johtaa ylimääräisiin osittaispur-

kauksiin, sähköpuiden syntymiseen ja sitä kautta läpilyönnin tapahtumiseen ennakoitua aiemmin. (Stancu *et al.* 2009) Kentän lokaali kasvu voimistuu entisestään, mikäli jännitteen polariteetti nopeasti käännetään, jolloin hetkellisesti eristeessä saattaa esiintyä todella suuria kentänvoimakkuuksia.



Kuva 6.1: Jännitteenalenema mittauskerran funktiona sekä mitattujen näytteiden keskihajonta, mikä vastaa 68,3% luottamusrajoja. Jännitteenalenema pienenee mittausten edetessä, mikä kertoo avaruusvarauksen kertymisen eristeeseen kasvattavan kondensaattorin sisäistä resistanssia. Yksi mittaus vastaa aina yhtä jännitteistä vuorokautta. Mittausten välillä näytteet ovat olleet oikosuljettuina yhden vuorokauden.

Jotta saataisiin käsitys tarkasteltujen kondensaattorielementtien sisäisestä resistanssista R_P (ks. kuva 4.4), voidaan kondensaattorin purkautumista kuvaava yhtälö (5.1) sovittaa saatuihin tuloksiin. Tässä tapauksessa siis $R_{tot} = R_P$ ja käytössä on vain kaksi (2) aikajanan pistettä, U_i^{tot} ja U_f^{24h} . Tuloksista saadaan kuitenkin arvio resistanssin ja sitä kautta vuotovirran suurusluokalle. Tulokset on nähtävissä kuvassa 6.2, mistä nähdään, että resistanssi stabiloituu noin arvoon $4,5E11\Omega = 450G\Omega$, mikä vastaisi Ohmin lain mukaisesti n. $2nA$ suuruista vuotovirtaa stabiilissa tilanteessa.

Nopeutettu purkautuminen

Ensimmäiseksi nopeutetun purkauksen mittauksissa oli tarkoitus arvioida ajan pituutta, mikä vaadittaisiin riittävään tarkkuuteen yhtälön (5.1) mukaisessa sovituksessa. Hua *et al.* (2009) ovat mitanneet satojen megaohmien suuruisia resistansseja kyseisellä menetelmällä ja käyttäneet vain kymmenen minuutin ($10min$) purkausaikaa. Kuten aikaisemmin kohdassa 5.1.1 todettiin, tässä työssä käytettyjen kondensaatto-reiden kapasitanssit ovat yli 100-kertaisia siihen mitä Hua *et al.* (2009) käyttivät. On

Taulukko 6.1: Sisäisen resitanssin mittauksessa käytettyjen elementtien mittaustulokset. Nimellinen jännite kaikissa mittauksissa $120V/\mu m \cdot 8,8\mu m \approx 1056V$).

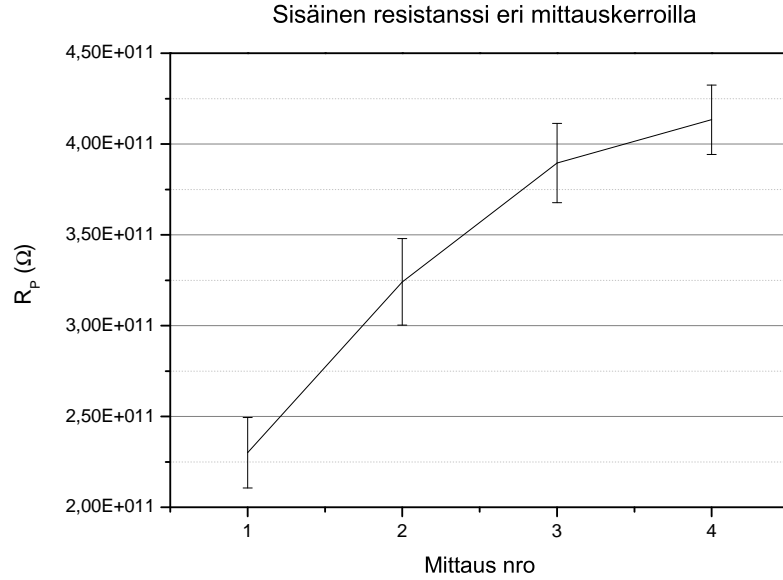
		Näyte					
		s5	s6	s7 ¹	s8	s9 ²	s10
Mittaus 1	U_i^{tot}	1094,4	1094,4	1094,4	1040,0	1040,0	1040,0
	U_f^{24h}	1083,2	1084,6	1086,8	1033,1	843,6	1033,1
	$\Delta U(\%)$	-1,02	-0,90	-0,69	-0,67	-18,89	-0,66
Mittaus 2	U_i^{tot}	1044,3	1044,3	1043,4	1044,0	1044,0	1044,0
	U_f^{24h}	1037,0	1038,7	1038,9	1038,1	848,1	1038,3
	$\Delta U(\%)$	-0,70	-0,53	-0,44	-0,56	-18,76	-0,54
Mittaus 3	U_i^{tot}	1043,4	1043,4	1039,6	1045,5	—	1045,5
	U_f^{24h}	1038,6	1039,5	1034,9	1040,5	—	1040,0
	$\Delta U(\%)$	-0,46	-0,38	-0,45	-0,48	—	-0,52
Mittaus 4	U_i^{tot}	1039,6	1039,6	1043,8	1040,0	—	1040,0
	U_f^{24h}	1034,2	1035,3	1039,4	1036,0	—	1035,7
	$\Delta U(\%)$	-0,51	-0,41	-0,43	-0,38	—	-0,42

¹ Näyte jäänyt mittaamatta mittauksessa 2. Näytteille s5 ja s6 on tehty kaiken kaikkiaan 5 mittausta ja näyte s7 on yhden mittauksen jäljessä

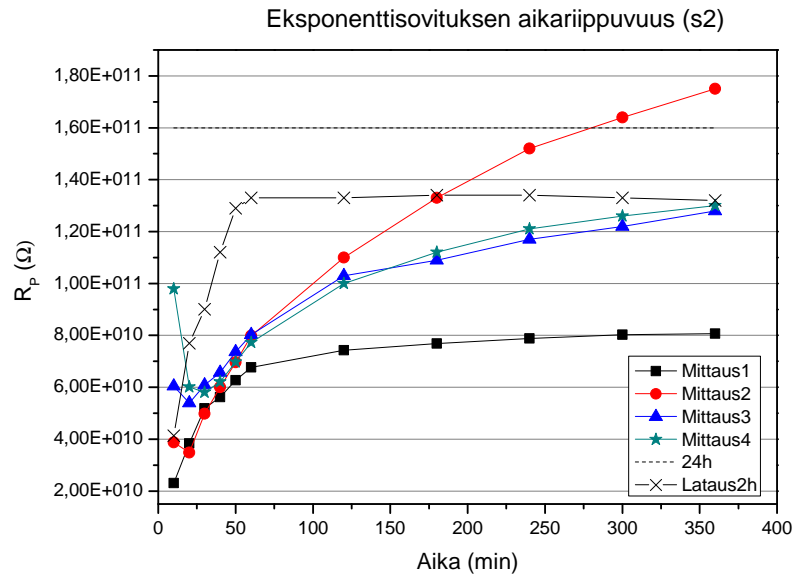
² Näytteen jännitteenalenema on niin suuri, että eristeessä täytyy olla jokin johtava kanava. Näyte ei ole mukana analyysissä esimerkiksi kuvassa 6.1.

siis todennäköistä, että myös purkaus aika luotettavan sovituksen saamiseksi tulee olemaan pidempi kuin $10min$.

Alkuarvauksena nopeutetun purkauksen mittauksissa oli, että saatujen sisäisen resistanssin arvojen hajonta pienillä purkausajoilla olisi suurta, mutta stabiloituisi ajan kuluessa. Tämä johtuu siitä, että pidemmällä ajanjaksolla on käytössä huomattavasti enemmän mittauspisteitä tarkan tuloksen saamiseksi. Tässä tapauksessa näytettä päätettiin purkaa kuuden tunnin ajan ja tehdä sovitus ensin ensimmäiseen 10 minuuttiin, sitten ensimmäiseen 20 minuuttiin ja niin edelleen. Tässä työssä tarkasteluajoiksi valittiin 10, 20, 30, 40, 50 ja 60 minuuttia sekä ensimmäisen tunnin jälkeen 2, 3, 4, 5 ja 6 tuntia. Tulokset ovat kolmen näytteen kolmen ensimmäisen mittauksen osalta nähtävissä kuvissa 6.3 – 6.6. Kuvissa näkyvä sisäisen purkauksen menetelmällä saatu vertailuarvo näytteille on mitattu sen jälkeen, kun kaikki nopeutettuun purkautumiseen liittyvät mittaukset oli suoritettu.



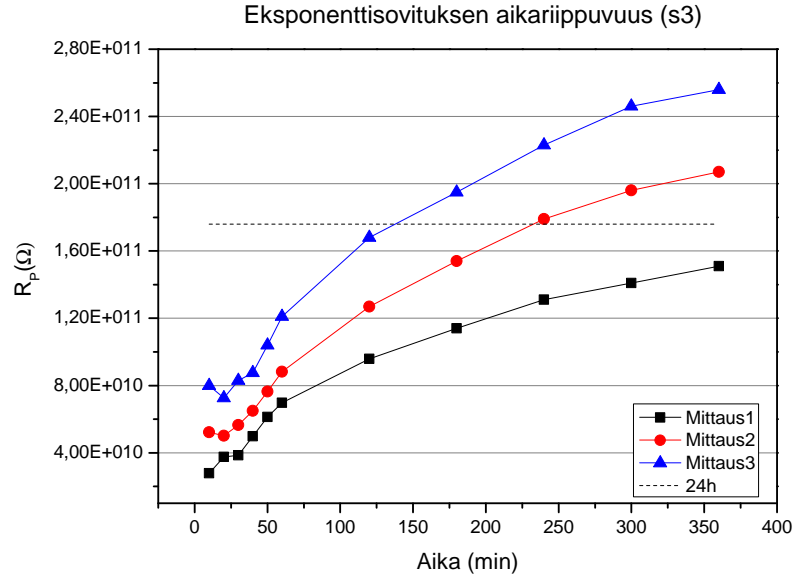
Kuva 6.2: Sisäinen resistanssi R_P mittausten funktiona.



Kuva 6.3: Näytteen s_2 neljä ensimmäistä mittausta. Ennen toista mittausta näyte ei ole ollut oikosuljettuna vaan sitä on purettu $1k\Omega$ vastuksen läpi.

Kaikkien näytteiden osalta näyttäisi myös nopeutetun purkauksen mukaan siltä, että kondensaattoreiden sisäinen resistanssi kasvaa mittausten edetessä. Mittaustulokset ovat lisäksi selvästi saturoituvia käyriä ennakko-odotusten mukaisesti. Kuten kappaleessa 6.1.1 todettiin, avaruusvarauksen kerääntyminen näytteeseen aiheuttaa havaitun resistanssin kasvun mittaussajan mukaan.

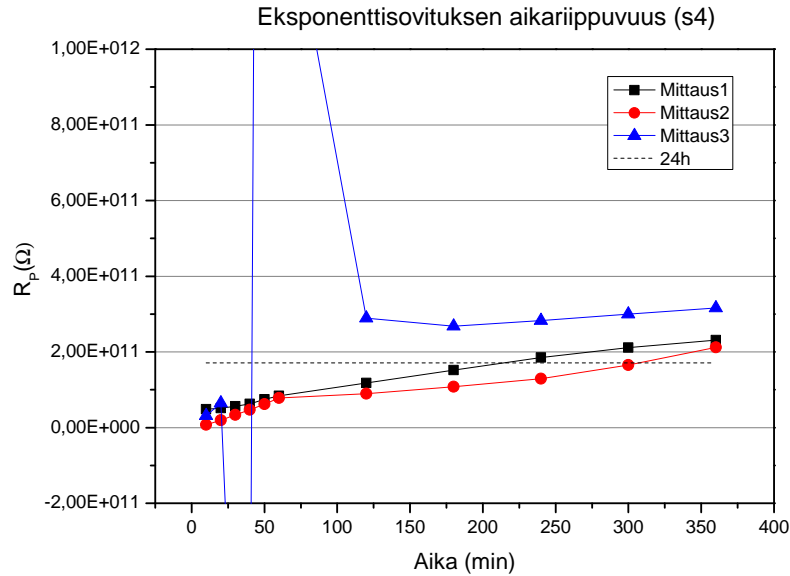
Mittauksissa jännite nostettiin hitaasti noin $30V/s$ nopeudella tavoitearvoon.



Kuva 6.4: Näytteen s3 kolme ensimmäistä mittausta.

Hidasta latautumista käytettiin, jotta mahdollisten itseparantumisten jännitteet ehdittäisiin kirjata ylös. Jännitteen saavuttaessa tavoitearvon, kytkin avattiin lähes välittömästi ja näyte jätettiin purkautumaan. Tämän menetelmän negatiivisena puoleena on se, että näytteen avaruusvarausjakauma ei ehdi stabiloitua ennen jännitelähteen irrottamista, vaan varausta keraantyy näytteeseen yhä kytkimen aukaisun jälkeenkin (ks. kuva 3.10). (Suzuoki *et al.* 1995) Tämä varaus on peräisin elektrodeilta ja sen siirtyminen eristeeseen loukkuuntumisen ja rekombinaation muodossa pienentää sähkökenttää elektrodien välillä. Kuvassa 6.3 nähtävissä olevassa tilanteessa 'Lataus2h' ilmiön vaikutusta mittaustuloksiin on yritetty vähentää irrottamalla jännitelähde vasta kahden tunnin latauksen jälkeen, jolloin avaruusvarausjakauman voidaan olettaa olevan stabiloitunut. Tästä nähdään, että jo noin tunnin purkautuminen antaa lähes saman sisäisen resistanssin arvon kuin kuuden tunnin purkautuminen, mistä voidaan päätellä, että avaruusvarauksen keraantumista ei enää mainitulla tavalla todennäköisesti tapahdu latausajan jälkeen.

Varsinkin kuvista 6.3 ja 6.4 nähdään, että lähes kaikkien mittausten alussa on havaittavissa sisäisen resistanssin pienenemistä. Yksi mahdollinen selitys ilmiölle saattaisi olla ionien syntymisestä ja matalista loukkutiloista vapautuvien varauksenkuljettajien kasvu heti jännitteennoston jälkeen. Tämä saattaisi nostaa hetkellisesti eristeen johtavuutta, kunnes todennäköisyys uusien varauksenkuljettajien vapautumiselle pienenee suotuisien loukkujen vähentyessä. Myös Dissado ja Fothergill (1991) ovat todenneet, että välittömästi jännitteennoston jälkeen elektrodeilla syntyvien kationien ja anionien vaikutuksesta on havaittavista johtavuuden kasvu polymeereissä. Mittaustulosten prosentuaalinen hajonta pienillä purkausajoilla on todella suuri,

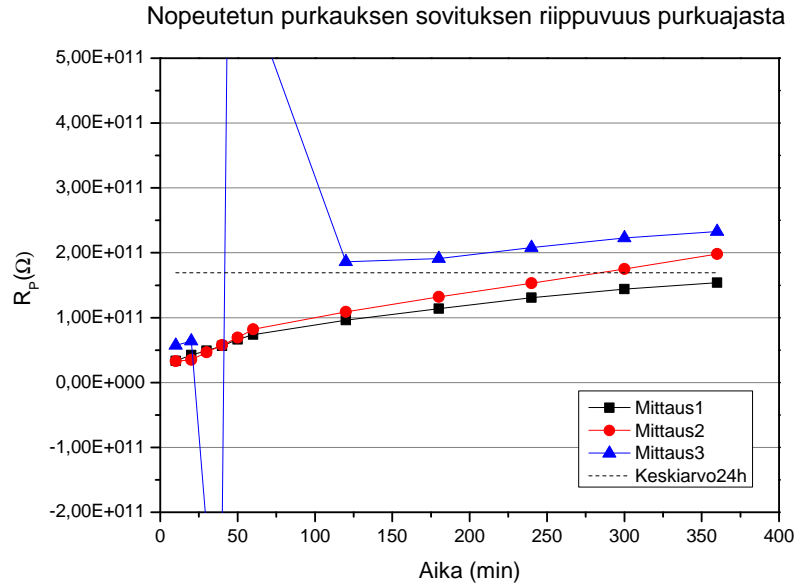


Kuva 6.5: Näytteen s4 kolme ensimmäistä mittausta.

joten kovin varmoja johtopäätöksiä resistanssin alun notkahduksesta ei kannata tehdä ja aihe vaatisi lisätutkimusta. Ilmiö on kuitenkin niin selkeästi nähtävissä, systemaattinen ja muussa kirjallisuudessa havaittu, ettei sitä myöskään tyystin voi sivuuttaa mittausrvirheenä. (Dissado ja Fothergill 1991)

Kokonaisuudessaan resistanssin kasvu ei kuitenkaan todennäköisesti johdu avaruusvarauksesta vaan lisäksi on huomioitava, että niiden kuuden tunnin aikana, jona kondensaattoreita on purettu, jännitteen alenema on kokonaisuudessaan yli 30%. Tämä muutos eristeeseen vaikuttavassa gradientissa on jo huomattava ($120 - 80V/\mu m$) ja se vaikuttaa omalta osaltaan myös vuotovirran suuruuteen, vaikkakin kyseisellä jännitevälillä vaikutus on melko pieni, kuten myöhemmin kappaleessa 6.1.2 tullaan näkemään.

Yksi syy siihen, miksi tässä työssä päädyttiin jännite- ja lämpötilamittauksissa käyttämään sisäisen purkauksen menetelmää nopeutetun purkauksen sijaan on nähtävissä kuvassa 6.7. Kun näytteitä puretaan sisäisesti nähdään, että näytteet ovat hyvin samankaltaisia sisäisen resistanssinsa osalta hajonnan näytteiden välillä ollessa noin 4% suuruinen. Sen sijaan nopeutetun purkauksen tapauksessa hajonta mittausten ja näytteiden välillä on todella suurta. Osasyys suureen hajontaan näytteiden välillä ja osin jopa melko erikoisiin mittaustuloksiin, kuten negatiivisiin resistanssin arvoihin, saattaa löytyä epätarkkuudessa näytteen kapasitanssin mittauksessa. Kondensaattorin resistanssin ollessa lähes 200-kertainen jännitteenjakajan resistanssiin verrattuna mitatun kapasitanssin jääminen puolikin prosenttia alle todellisen arvon kasvattaa sisäistä resistanssia yli 70%. Mikäli kapasitanssi poikkeaa yhden prosentin todellisesta, on muutos laskettuun resistanssiin jo yli 600%. Kuvassa 6.8 on esitetty kapasitanssin

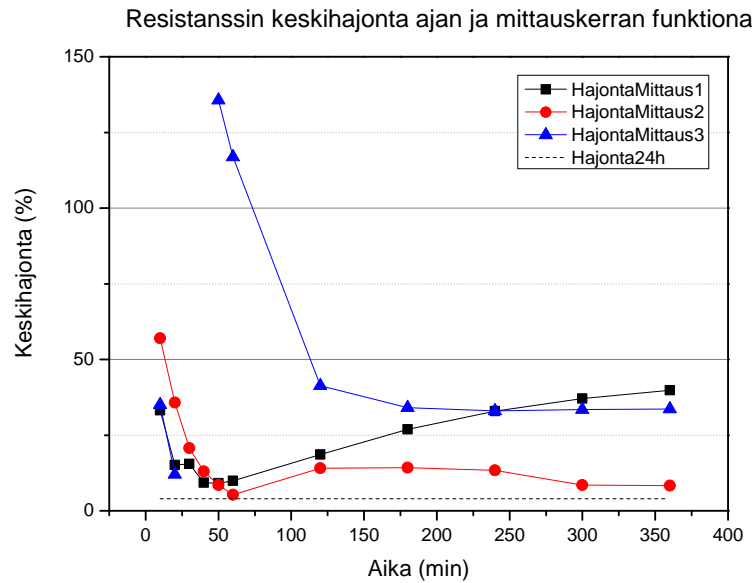


Kuva 6.6: Keskiarvo näytteistä s_2 , s_3 ja s_4 sekä keskiarvo sisäisen purkauksen menetelmällä saaduista tuloksista

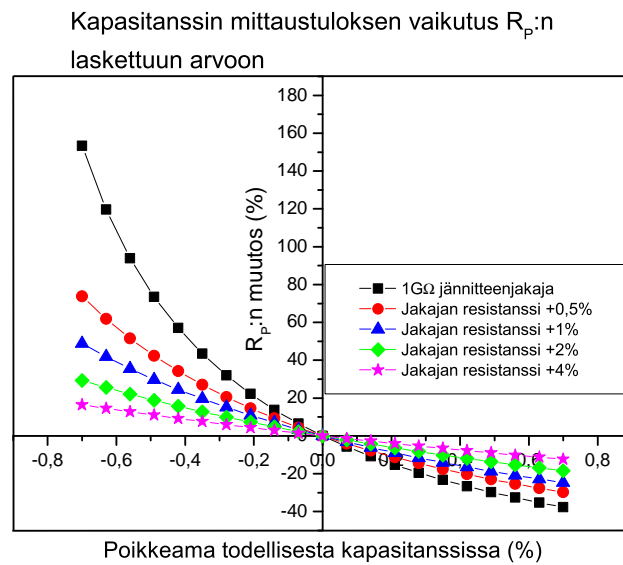
poikkeaman vaikutusta lasketun sisäisen resistanssin arvoon. Kuva havainnollistaa hyvin kapasitanssin tarkan mittaamisen tärkeyttä. Lisäksi kuvassa on esitetty mitä vaikutusta jännitteenjakajan resistanssin kasvattamisella olisi tilanteeseen. Suurempi jakaja siis pienentäisi oleellisesti kapasitanssin mittausrvirheestä aiheutuvaa epätarkkuutta tuloksissa. Näytteiden kapasitanssien arvot ovat peräisin ALSTOM Grid Oy:ltä tuotantolinjan rutiinikoestuskoneen tuloksista ja ne on nähtävissä liitteessä C. Sisäisen purkauksen tapauksessa yhden prosentin muutos kapasitanssissa aiheuttaa yhden prosentin muutoksen lasketussa resistanssissa, joten silloin tätä ongelmaa ei ole. Periaatteessa kapasitanssin mittaaminen on luotettava Schering-silta ja sen pitäisi pystyä noin 0,5% tarkkuuteen. (Oravala 2011) Myös jännitteenjakajan resistanssin poikkeamalla nimellisestä on nopeutetun purkauksen tapauksessa samankaltainen vaikutus laskettuun sisäisen resistanssin R_P arvoihin kuin kapasitanssilla.

Nopeutettu purkaus kondensaattorin sisäisen resistanssin mittaamenetelmänä olisi todennäköisesti mahdollista toteuttaa tämän työn puitteissa käytetyillä menetelmillä, kun kiinnitettäisiin erityistä huomiota näytteen kapasitanssin ja jännitteenjakajan resistanssin mittaustarkkuuteen. Jännitteenjakajan resistanssin tulisi myös olla suurempi kuin tässä työssä käytetty tarkemman tuloksen saamiseksi. Lisäksi pitäisi ottaa huomioon avaruusvarauksen kerääntyminen esimerkiksi lataamalla näytteitä ensin ehkä noin 2 tuntia ja aloittaa purkaminen vasta tämän jälkeen. Tässä työssä menetelmää ei kuitenkaan tätä enempää hyödynnetty, sillä lataus- ja purkuajat yhteensä ovat jo useita tunteja ja käytössä olevilla laitteilla oli mahdollista mitata vain yksi näyte kerrallaan. Sen sijaan sisäisen purkauksen menetelmällä pystyttiin

huomattavasti tarkemmin mittaamaan 3 näytettä samalla kertaa, joten nopeutetun purkautumisen hyödyt jäisivät tässä tapauksessa minimaalisiksi.



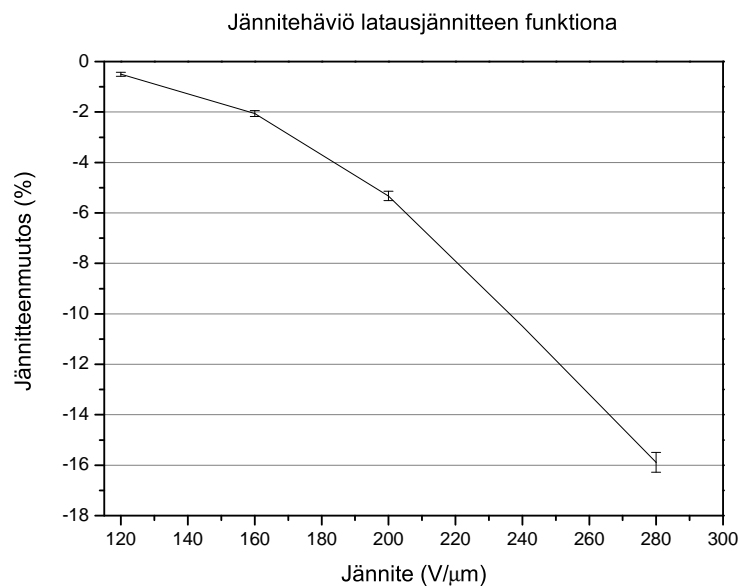
Kuva 6.7: Sisäisen resistanssin prosentuaalinen keskihajonta eri mittausmentelemillä.



Kuva 6.8: Kun näytteen kapasitanssin mittaustulos poikkeaa kapasitanssin todellisesta arvosta, vaikuttaa se voimakkaasti laskettuihin sisäisen resistanssin arvoihin. Vaikutus on erittäin voimakas varsinkin silloin, kun kapasitanssin mittaustulos jää todellista kapasitanssia pienemmäksi. Jännitteenjakajan resistanssin kasvattaminen pienentäisi tämän ilmiön vaikutusta huomattavasti.

6.1.2 Jänniteriippuvuus

Kuvassa 6.9 on nähtävissä jännitehäviön suuruus latausjännitteen funktiona. Tutkitulla jännitevälillä jännitehäviö kasvaa voimakkaasti latausjännitteen funktiona. Elektronivyöteoriaa hyödyntäen vuotovirran kasvu jännitteen funktiona voidaan tulkita muutamalla eri tavalla. Tavallisesti polymeerien energia-aukko on suuri, minkä vuoksi elektronien esiintymistodennäköisyys johtavuusvyöllä on pieni. Mikäli elektroni kuitenkin johtavuusvyölle päätyy, loukkuuntuu se suurella todennäköisyydellä hyvin pian kiteen epätäydellisyydestä syntyviin lokaaleihin loukkutiloihin. Korkea jännite aiheuttaa tyypillisesti materiaalin energia-aukon puoliväliin asettuvan Fermi-energian E_f siirtymisen lähemmäksi johtavuusvyötä, mikä siis käytännössä tarkoittaa suurempaa todennäköisyyttä sille, että elektronit ovat johtavuusvyöllä, sillä yhä korkeammalla olevat loukkutilat ovat jo miehitettyjä. (Dissado ja Fothergill 1991)

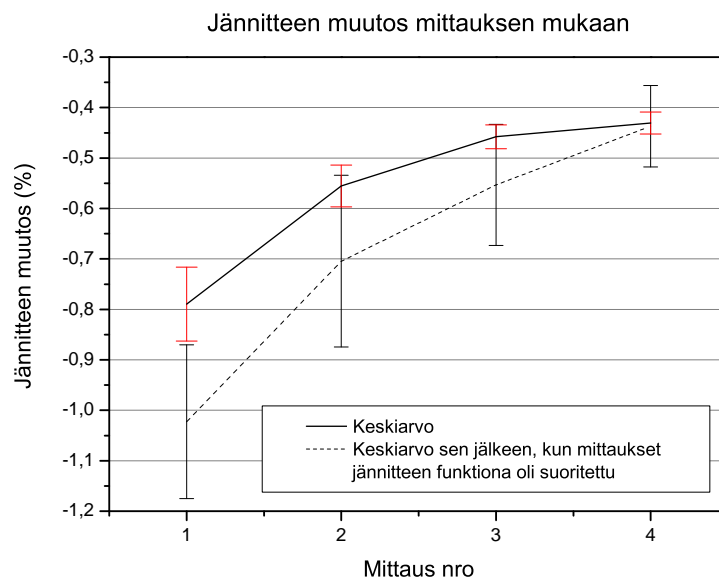


Kuva 6.9: Jännitehäviön muutos latausjännitteen funktiona.

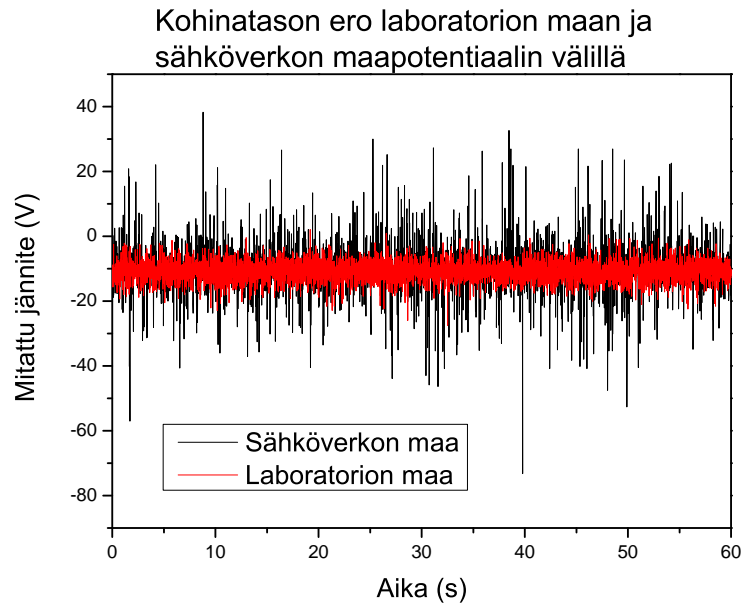
Toisaalta, kuten aiemmin luvussa 3 todettiin, elektronivyöteorian soveltaminen polymeereihin ei aina ole välttämättä mielekäästä, sillä polymeereillä ei ole koko rakenteen kattavia elektronivöitä. Vain molekyylien sisäisesti valenssi- ja johtavuusvyöt ovat olemassa. Lokaalisti tilanne voidaan ymmärtää kahtena erillisenä vaiheena. Ensiksikin elektrodi-eriste-rajapinnalla oleva Schottky-liitoksen (vrt. metalli-puolijohde-rajapinnan Schottky-liitos) potentiaalivalli pienenee ja elektronien injektointi elektrodista eristeeseen tunneloitumalla tulee todennäköisemmäksi. (Lewis 1986) Kun elektroni on siirtynyt elektrodista eristeeseen, lokalisoituu se johonkin loukkutilaan. Todennäköisyys sille, että elektroni siirtyy seuraavaan loukkutilaan, on suurempi kentän suuntaisesti, kuin kenttää vastaan (ns. Poole-Frenkel-mekanismi). Kaiken

kaikkiaan johtavuus on vyöteorian mukaisesti monen tekijän summa. Sekä terminen aktivaatio että sähkökenttä edesauttavat elektronien kulkeutumista kasvattamalla tunnelloitumisen todennäköisyyttä (engl. *thermally assisted tunneling*). (Dissado ja Fothergill 1991)

Aiemmin todettiin, että avaruusvarauksen kertyminen rajoittaa vuotovirtaa kondensaattorieristeen läpi. Kuvassa 6.10 on kuvan 6.2 mittausten kanssa kuvaan piirretty mittausta, mikä on suoritettu vuotovirran jänniteriippuvuuden tarkastelun jälkeen. Näyttäisi siltä, että suuri jännite poistaisi suuren osan avaruusvarausta eristekalvosta. Syy tähän saattaa olla se, että sähkökentän kasvaessa elektronit viettävät vähemmän aikaa matalissa loukkutiloissa, jonne ne ovat matalamman kentän aikana loukkuuntuneet. Matalampi kenttä saattaa olla tarpeeksi suuri siirtääkseen varauksia elektrodeilta eristeeseen, mutta liian pieni saadakseen ne siirtymään edelleen eristeen sisällä. Kentän kasvaessa myös nämä aiemmin loukkuuntuneet varauksenkuljettajat poistuvat eristeestä ja palautuvat vasta jälkikäteen tehdyn vertailukokeen seurauksena. Jälkimmäisissä mittauksissa näkyvä suurempi hajonta näytteissä johtuu pääosin siitä, että mittaukset on suoritettu sähköverkon maata vasten eikä suurjännitelaboratorion omaa maata vasten, missä kohinataso on huomattavasti alhaisempi (ks. kuva 6.11).



Kuva 6.10: Jännitehäviö mittauksen mukaan ennen ja jälkeen jännitteen funktiona tehtyjä mittauksia.

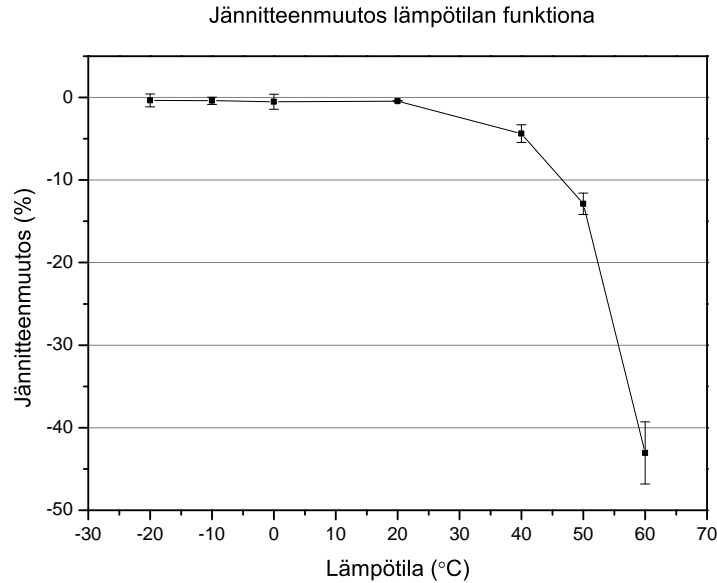


Kuva 6.11: Kohinataso mittauksissa jännitteenjakajan läpi mitattuna laboratorion ja sähköverkon maata vasten. Mittausinstrumenttina on käytetty Labview PCI-6111-mittauskorttia

6.1.3 Lämpötilariippuvuus

Sisäisen resistanssin käyttäytymisen tutkimista jatkettiin lämpötilariippuvuuden tarkastelulla. Kuvassa 6.12 on nähtävissä mitattu jännitehäviö lämpötilan funktiona. Kuten kuvasta nähdään, jo lämpötilassa 60°C jännitehäviö kondensaattorielementeissä on lähes 50%, joten korkeampien lämpötilojen tarkastelu todettiin tässä vaiheessa tarpeettomaksi. Vyöteorian perusteella voisi helposti olettaa, että elektronien terminen aktivaatio valenssivyöltä johtavuusvyölle olisi pääasiallinen mekanismi johtavuuden kasvuun. Tämä ei kuitenkaan pidä paikkaansa, sillä polymeerien energia-aukot ovat tähän liian suuria. Edes sulamispisteen läheisyydessä aktivaatioenergia ei ole lähellekään tarpeeksi suuri, että elektronien terminen aktivaatio valenssivyöltä johtavuusvyölle vaikuttaisi polymeerin johtavuuteen. Sen sijaan jonkinasteista varauksenkuljettajien konsentraation kasvua voidaan olettaa tapahtuvan lämpötilan noustessa ja elektronien termisen energian kasvaessa. Tällöin myös matalien loukku-tilojen elektronien energia saattaa olla riittävän suuri johtavuusvyölle virittymiseen. (Dissado ja Fothergill 1991)

Tyypillisesti polymeerien johtavuus kasvaa lämpötilan kasvaessa seuraten yhtälössä (6.1) esitettyä *Arrheniuksen lakia*, missä E on niin sanottu aktivaatioenergia. Koska jännitteen alenema on suoraan verrannollinen vuotovirtaan ja sitä kautta polymeerieristeen johtavuuteen, voidaan lämpötilan funktiona saadut jännitteen alenemat kuvata myös käänteisen absoluuttisen lämpötilan funktiona ja katsoa, mikäli tulokset noudattavat Arrheniuksen lakia. Kuvasta 6.13 nähdään, että yhteensopivuus Arrhe-



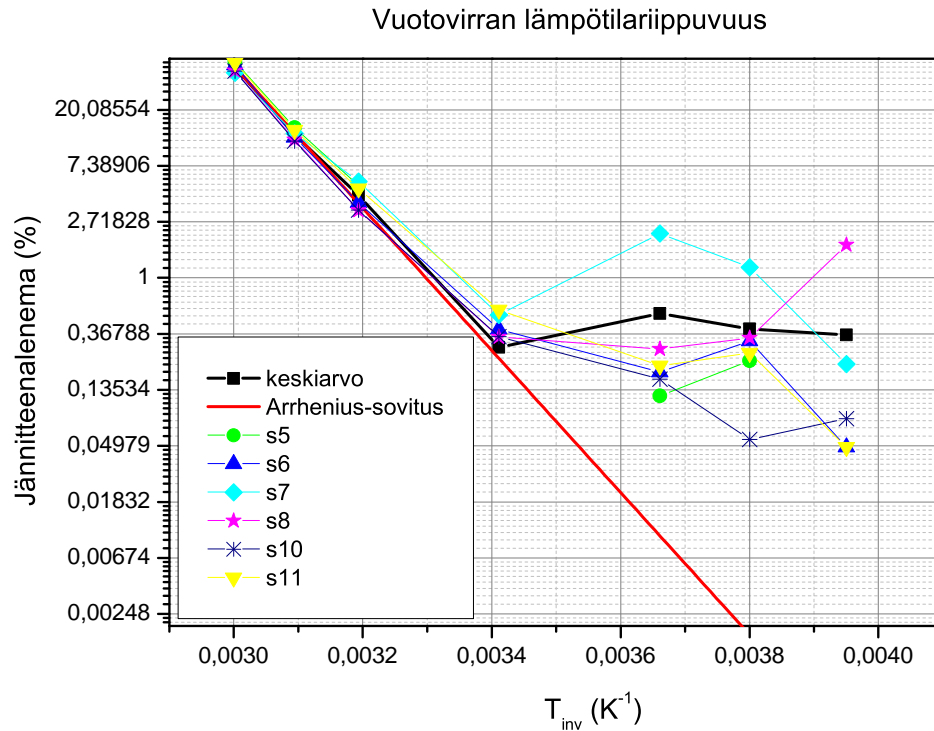
Kuva 6.12: Jännitehäviö lämpötilan funktiona.

niuksen lain kanssa on ilmeinen aina huoneenlämpötilaan saakka. Isotaktisen PP:n lasittumislämpötila on 0°C, joten on mahdollista, että huoneenlämpötilaa alemmissa mittauksissa (0°C, -10°C ja -20°C) aktivaatioenergia E :n muutos lasittumisen seurauksena selittäisi voimakkaan muutoksen jännitteen aleneman käyttäytymisessä. (Fried 2007) Osaltaan tämä saattaakin olla oikea hypoteesi, mutta todennäköisempää kuitenkin on, että jännitteen aleneman ollessa erittäin pieni kohinataso häiritsee mittauksia (ks. kuva 6.11). Kohinatason vaikutusta puoltaisi myös selvästi kasvanut hajonta näytteiden välillä.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/k_B T} \quad (6.1)$$

Arrhenius-tyyppisen johtavuuden kasvun on usein väitetty olevan ionijohtavuuden kaltaista, mutta käytännössä varauksenkuljettajien tunnistaminen polymeereissä on erittäin hankalaa, joten varmuutta tästä ei ole. Pääpiirteissään elektronijohtavuuden voidaan olettaa pienenevän ja ionijohtavuuden kasvavan lämpötilan noustessa, mikä on melko yksinkertaista selittää molekyylisen lisääntyneenä värähtelynä, mikä vaikeuttaa elektronien kulkua mutta myötävaikuttaa ionien syntyyn materiaalissa. (Dissado ja Fothergill 1991)

Tämän työn puitteissa kondensaattorin häviöitä ei kyetty mittaamaan lämpötilan funktiona, mutta esille tulleiden asioiden perusteella kondensaattorielementin häviöt kokonaisuudessaan vaihtojännitteellä eivät lämpötilan suhteen muutu oikeastaan ollenkaan tällä lämpötila-alueella, vaikka vuotovirta kasvaakin voimakkaasti. (Oravala 2011) Osaltaan tämä johtuu siitä, että vuotovirran osuus häviöistä on edelleen



Kuva 6.13: Jännitehäviö lämpötilan funktiona sekä yhtälön 6.1 mukainen Arrhenius-sovitus. Tämän sovituksen perusteella $E \approx 1\text{eV}$.

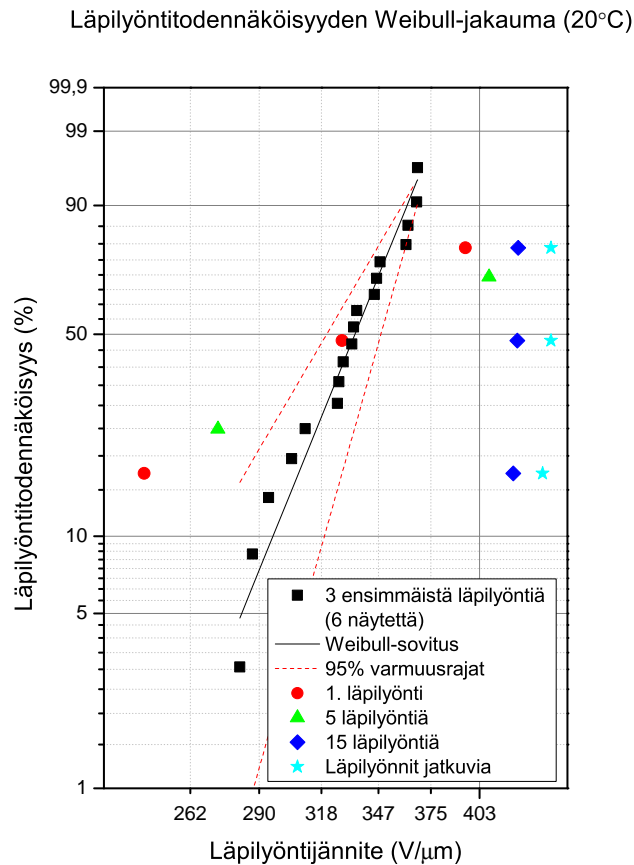
niin pieni, ettei muutosta kokonaishäviöissä havaita. Syynä saattaa kuitenkin olla myös molekyylien parantunut liikkuvuus, mikä kompensoi vuotovirrasta ja metallon resistanssin kasvusta aiheutuvan häviöiden kasvun. Vaihtovirtakäytössä tällä ei siis juurikaan ole merkitystä, mutta tasavirtakäytössä vuotovirta on ongelmallisempi tapaus varsinkin, jos kondensaattoreita on tarkoitus käyttää esimerkiksi energiavarastoina.

6.2 Lämpyöntilujuus

Lämpyöntilujuuden tarkastelu aloitettiin huoneenlämpötilassa. Jokaisessa lämpötilassa mitattiin kuudesta (6) näytteestä kolme ensimmäistä itseparantumista. Tulokset on nähtävissä kuvassa 6.14, missä näiden kuuden perusnäytteen kolmet ensimmäiset itseparantumiset on käsitelty yksittäisinä lämpyöntituloksina ja katsottu käyttäytyvätkö nämä mittaukset Weibull-jakauman mukaisesti. Kuvaan on lisäksi piirretty 95% luottamusrajat sovitukselle. Kuten kuvasta nähdään, sovitus on melko hyvä ja lämpyöntijännitteiden voidaan olettaa olevan Weibull-jakaumaa luottamusrajojen puitteissa. Lisäksi samaan kuvaan on piirrettynä samalla periaatteella erillisen kolmen (3) näytteen osalta ylös kirjatut jännitteet. Toisin sanoen U^1 , U^5 , U^{15} ja U^{jva} on järjestetty näiden kolmen näytteen osalta suuruusjärjestykseen ja laskettu

yhtälön (5.4) periaatteella todennäköisyydet Matlab-ohjelmistoa hyödyntäen. Nämä kolme näytettä vaihdettiin jokaisen lämpötilan jälkeen uusiin, sillä jatkuvien itseparantumisten alueella jänniterasitus on jo niin suuri, ettei samoja näytteitä voi luotettavasti hyödyntää uudelleen.

Kuvasta 6.14 nähdään, että kolmen ensimmäisen läpilyönnin Weibull-sovitukset asettuu karkeasti samoihin jännitteisiin kuin U^1 ja U^5 . Tämä on ymmärrettävää, sillä onhan kyse kolmesta ensimmäisestä läpilyönnistä. Lisäksi huomionarvoista on, että kuusi pysyvää näytettä ovat läpikäyneet aiemmin tämän työn kappaleessa 6.1.2 tehdyt vuotovirran jännite- ja lämpötilariippuvuuskokeet, jolloin niiden jännite on jo kerran käynyt arvossa $280\text{V}/\mu\text{m}$. Tästä johtuen eristeiden heikoimmat kohdat ovat jo ehtineet poistua itseparantumisten muodossa minkä vuoksi mitatut läpilyöntijännitteet ovat hieman korkeampia kuin esimerkiksi yhden uuden näytteen U^5 . Kolme uutta näytettä ovat ainoastaan rutiinikoestettuja, jolloin niiden jännite standardien mukaan on ollut suurimmillaan vain noin $2,15U_n = 128\text{V}/\mu\text{m}$. Todennäköisyys läpilyönnille välillä $128\text{V}/\mu\text{m} < U < 280\text{V}/\mu\text{m}$ on siis huomattavasti vanhoja näytteitä suurempi.



Kuva 6.14: Huoneenlämpötilassa tehtyjen läpilyöntimittausten Weibull-sovitukset

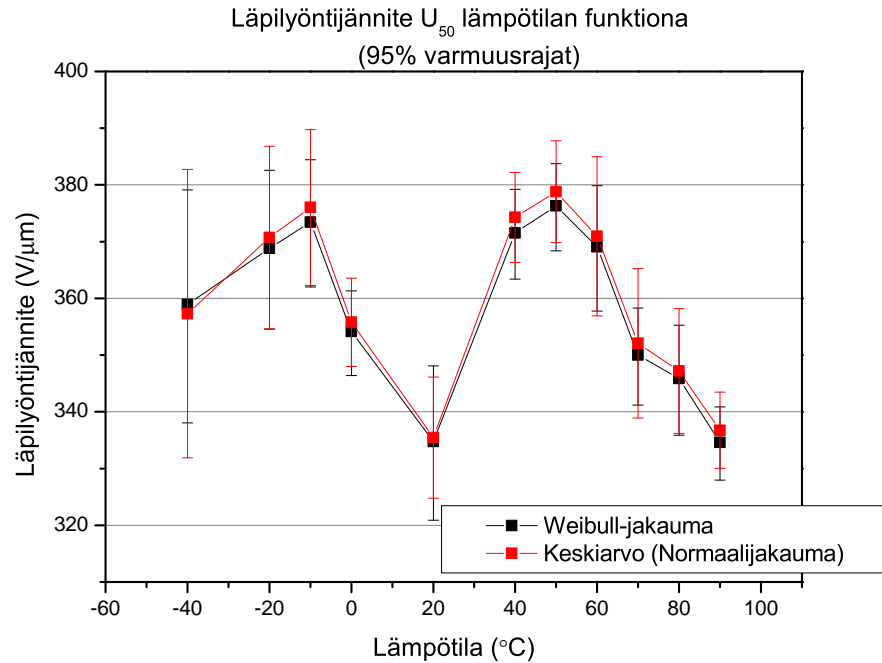
6.2.1 Lämpötilariippuvuus

Huoneenlämpötilasta läpilyöntilujuuden tarkastelua jatkettiin ensin korkeampiin lämpötiloihin ja vasta tämän jälkeen mataliin lämpötiloihin. Kuvan 6.14 mukaiset tulokset jokaiselle lämpötilalle on nähtävissä liitteessä B. Kuvista nähdään, että mitatut läpilyöntijännitteet ovat jakautuneet melko hyvin Weibull-jakauman mukaisesti, jolloin haluttua läpilyöntitodennäköisyyttä vastaava jännite ja sille 95% varmuusrajat saadaan melko luotettavasti laskettua.

Kuvassa 6.15 on esitetty edellä mainitulla tavalla saadut 50% todennäköisyyttä vastaavat läpilyöntijännitteet U_{50} kaikissa mitatuissa lämpötiloissa sekä Weibull-jakaumaan että normaalijakaumaan sovitettuna. Ero jakaumien välillä ei ole suuri, joten molempia vaihtoehtoja voidaan tässä tapauksessa hyödyntää. Weibull-jakauma antaa kuitenkin keskimäärin hieman pienemmät luottamusrajat, mikä siis viittaa siihen, että tulokset ovat enemmän Weibull-jakautuneita kuin normaalijakautuneita. Kuvasta ensimmäisenä asiana nousee esiin huomattavan matala läpilyöntijännite huoneenlämpötilassa. Tämä selittyy osittain sillä, että eristeessä on aiemmista koestuksista huolimatta vielä keskimääräistä läpilyöntilujuutta heikompia kohtia, jotka poistuvat nostettaessa jännite ensimmäistä kertaa näin korkeaksi. Näytteistä mitattiin vain kolme (3) ensimmäistä itseparantumista, mitkä saattavat kaikki olla kalvon heikkoja kohtia, kun huomioidaan kalvon aktiivisen alueen kokonaispinta-alan suuruus ($A_{kalvo} \approx 11m^2$). Lisäksi huoneenlämpötilan tuloksiin saattaa vaikuttaa se, että läpilyönnit kuunneltiin sääkaapin oven ollessa auki. Muissa lämpötiloissa läpilyönnit kuunneltiin kaapin ollessa suljettuna, jolloin on mahdollista, että hiljaisimmat itseparantumiset jäivät kuulematta.

Huoneenlämpötilasta poikkeavien lämpötilojen osalta tulokset ovat vertailukelpoisia, kun suurin osa heikoista kohdista on todennäköisesti jo poistunut kalvosta. Kuvaa 6.15 katsottaessa näyttäisi siltä, että läpilyöntilujuus kasvaisi hieman lämpötilavälillä $0^\circ C < T < 50^\circ C$. Tämän jälkeen lasku on jyrkkää ja selkeätä. Qin *et al.* (2011) ovat todenneet, että BOPP:n läpilyöntilujuus olisi vakio aina $40^\circ C$ asteeseen asti, minkä jälkeen se putoaisi lineaarisesti. Tämän työn tulokset osittain tukevat tätä väitettä, vaikka lämpötila, jonka jälkeen läpilyöntilujuus putoaa, näyttäisikin olevan n. $50^\circ C$. Perimmäisiä syitä läpilyöntijännitteen laskemiseen ovat itse materiaalin läpilyöntilujuuden pieneneminen tai vuotovirran kasvusta aiheutuva eristeen ylimääräinen lokaali lämpeneminen, mikä lopulta johtaa läpilyöntiin. Lisäksi materiaalin kimmomoduuli pienenee lämpötilan noustessa, jolloin kalvot puristuvat entistä voimakkaammin toisiaan vasten, mikä saattaa johtaa sähkömekaaniseen läpilyöntiin. (Dissado ja Fothergill 1991; Fried 2007)

Mielenkiintoisia tuloksia saadaan, kun siirrytään lämpötilassa pakkasen puolelle. Isotaktisen polypropeenin lasittumislämpötila on $0^\circ C$ ja läpilyöntijännite näyttäisi

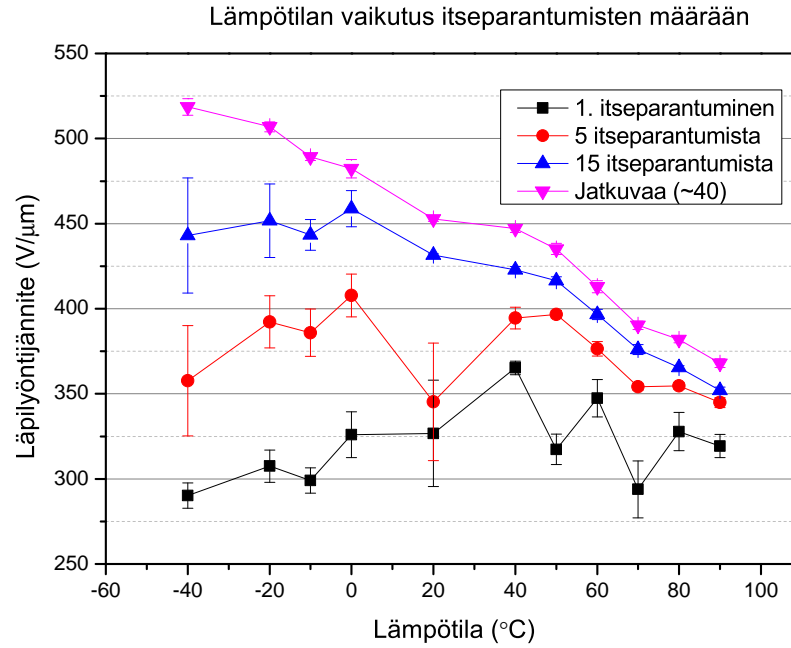


Kuva 6.15: Läpilyöntilujuus U_{50} lämpötilan funktiona kuudelle (6) näytteelle. Nämä kuusi näytettä olivat samat jokaisessa lämpötilassa. Kuvassa mukana myös 95% varmuusrajat läpilyöntijännitteelle.

kasvavan faasimuutoksen seurauksena, mutta kääntyvän laskuun siirryttäessä edelleen kohti kylmempiä lämpötiloja. Yksi syy hyppäyksen omaiseen läpilyöntilujuuden kasvuun faasimuutoksen seurauksena saattaa olla aiemmin mainittu kimmomoduulin kasvu lämpötilan laskiessa. Lasittumislämpötilan kohdalla tämä kasvu on polymeerien tapauksessa todella voimakasta. (Fried 2007) Tällöin elektrodit eivät pääse puristumaan yhteen ja aiheuttamaan mahdollisia kidevirheitä polymeeriin. Toisaalta jokaiseen lämpötilaan otettujen uusien näytteiden osalta kuvassa 6.16 esitettyjen tuloksien perusteella tätä ilmiötä ei ole havaittavissa.

Melko selvästi kuvista 6.15 ja 6.16 on edelleen nähtävissä läpilyöntien hajonnan kasvu lämpötilan laskiessa ja varsinkin siirryttäessä alle lasittumislämpötilan. Tulokset eivät siis enää ole yhtä hyvin Weibull-jakautuneita kuin korkeammissa lämpötiloissa. Tämä saattaa johtua esimerkiksi pienestä muutoksesta läpilyöntimekanismissa, sillä polymeerimolekyylit eivät enää ole yhtä vapaita liikkumaan ja seuraamaan kentän muutoksia.

Kuvasta 6.16 voidaan mahdollisesti todeta eroja eristemateriaalin ja koko elementin käyttäytymisen välillä. Itseparantumiset sinällään johtuvat eristekalvon epäpuhtauksista sekä läpilyöntilujuudesta ja näissä ominaisuuksissa on havaittavissa selvää laskua sekä korkeissa että matalissa lämpötiloissa. Sen sijaan U^{jva} on enemmänkin elementin ominaisuus ja sen laskeva trendi lämpötilan suhteen on ilmeinen. Kun lukuisia itseparantumisia tapahtuu elementin sisällä, höyrystyneiden materiaalien



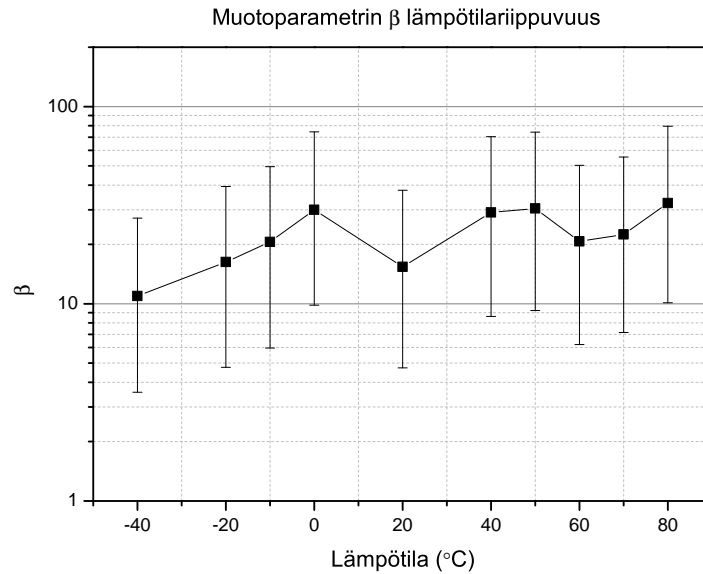
Kuva 6.16: Jokaiseen lämpötilaan tuotujen uusien näytteiden läpilyöntimittausten jännitteiden U^1 , U^5 , U^{15} ja U^{jva} keskiarvo sekä keskihajonta lämpötilan funktiona.

muodostaman kaasut aiheuttavat paineen elementtiin, joka yhdistettynä sisälle syntyneisiin epäpuhtauksiin vaikuttaa taatusti itseparantumisten lukumäärään. Korkeissa lämpötiloissa syntyneen kaasun paine on lisäksi suurempi, mikä saattaa vaikuttaa positiivisesti läpilyöntien syntyyn, sillä se aiheuttaa korkeamman paineen myös käämin eristemuoviin ja näin edesauttaa sähkömekaanista läpilyöntiä.

Kuten kuvasta B.11 nähdään, Weibull-jakauman muotoparametri eli ”kulmakeroin” kertoo, miten pienelle alueelle läpilyönnit ovat jakautuneet eli sen käyttäytymisestä voi osaltaan saada tietoa esimerkiksi U_{50} tarkkuudesta. Kuvassa 6.17 on esitetty muotoparametrien muutos lämpötilan suhteen. Ensimmäiseksi kuvasta nousee esiin suuri epätarkkuus, mikä on jopa luokkaa 40%. Yleinen trendi on kuitenkin kasvava, mikä tukee huomiota, että hajonta näytteiden välillä kasvaa matalampiin lämpötiloihin siirryttäessä.

6.2.2 Kalvojen itseparantuminen

Jotta saataisiin tarkempi kuva itseparantumisprosessin lämpötilariippuvuudesta, läpilyöntitestien jälkeen yksi jokaisessa lämpötilassa ollut uusi näyte rikottiin, käämi avattiin ja itseparantumisjälkiä tarkasteltiin kalvoista. Kunkin lämpötilan osalta merkittiin ylös myös käämin uloin kohta, missä itseparantumiset alkavat (ks. kuva 6.18). Vaihtojännitteellä itseparantumisten tiedetään keskittyvän käämin ulko-osiin, missä kalvo on hieman sisäosia löysemmällä. (Oravala 2011) Tasajännitteellä sen sijaan

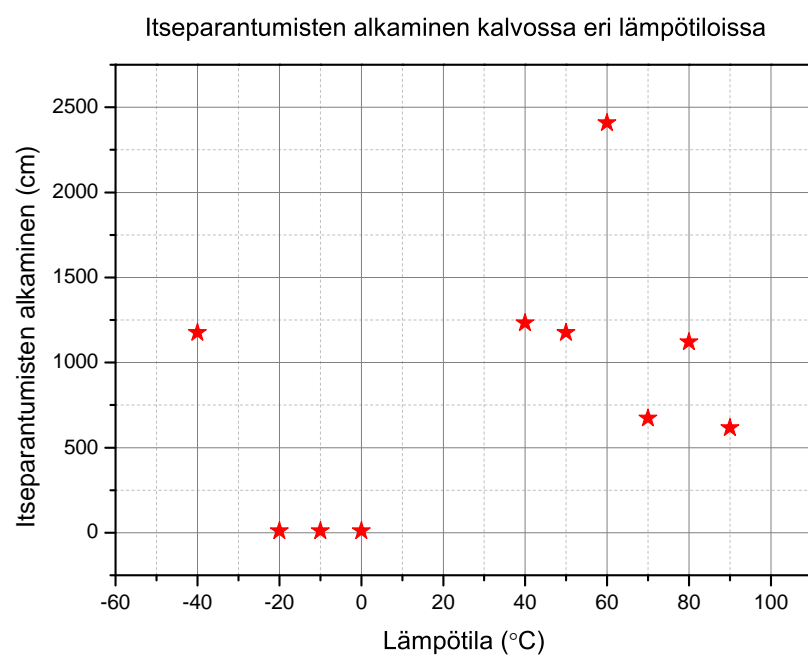


Kuva 6.17: Muotoparametrin β muutos lämpötilan funktiona ja 95% luottamusrajat.

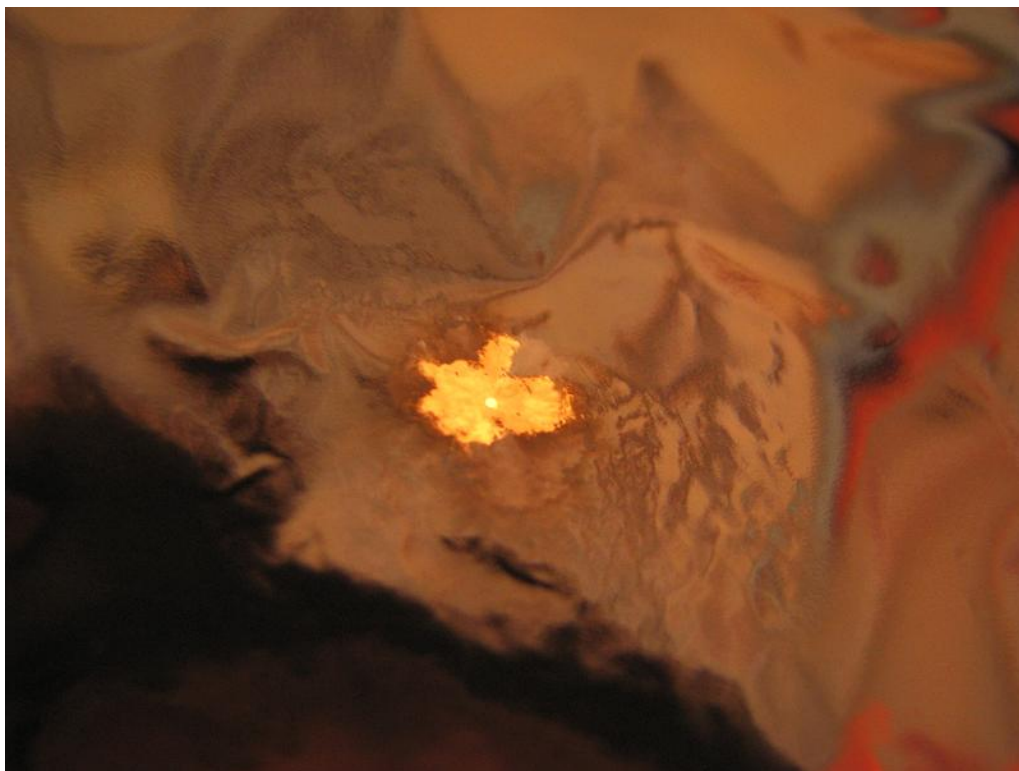
havaitaan, että itseparantumiset ovat jakautuneet koko kalvon alueelle ja itse asiassa, kuten kuvasta 6.18 nähdään, on täysin sattumanvaraista esiintyikö itseparantumisia aivan aktiivisen alueen alussa. Sattumanvarainen itseparantumisten alkaminen viittaisi siihen, että kalvon kireydellä on DC-käytössä AC-käyttöä pienempi merkitys. Tämä on varsin ymmärrettävää, kun huomioidaan vaihtojännitteellä tapahtuva jatkuva polariteetin, ja sitä kautta Coulombisen vetovoiman, muuttuminen.

Kuvassa 6.19 on nähtävissä tyypillinen itseparantumisen jättämä jälki kalvossa. Itseparantuminen on ollut melko rajua, sillä sen lisäksi, että metallointi on höyrystynyt, myös muoviin on tullut melko suuri reikä. Kokonaisuudessaan jäljen suuruus on muutaman neliömillimetrin luokkaa. Lämpötilalla ei ole näkyvää vaikutusta itseparantumisjäljen muotoon tai suuruuteen. Sen lisäksi, että metallointi on höyrystynyt läpilyönnin ympäriltä, on kyseisen kohdan lämpötila joskus käynyt niin korkealla, että myös viereisten kalvokerrosten metallointi on höyrystynyt, kuten kuvasta 6.20 nähdään. Kuvassa keskellä on läpilyönyt kalvon osa ja reunoilla viereiset kalvokerrokset. Tämä kuva on käämistä, jonka mittaukset on tehty lämpötilassa 70°C.

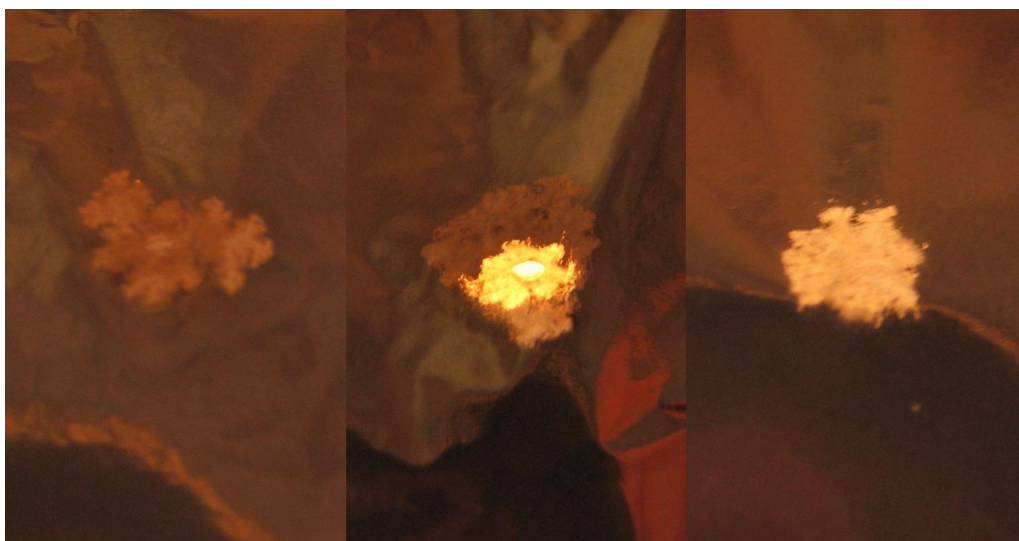
Se, syntyykö käämissä oikosulku itseparantumisen johdosta, ei ole täysin yksiselitteinen asia. Esimerkiksi kuvassa 6.21 itseparantuminen on jättänyt suorastaan aukon usean kalvokerroksen matkalle ja kerroksen ovat hyvin tiiviisti sulaneet yhteen. Tämä käämi ei kuitenkaan ole mittausten aikana mennyt oikosulkuun missään vaiheessa. Toisaalta taas oikosulkuun menneessä käämissä ei koko kalvon matkalla ollut havaittavissa näin voimakasta kalvojen yhteen sulamista. On siis täysin sattumanvaraista yhdistyvätkö elektrodit voimakkaan itseparantumisen seurauksena eikä kalvon kunnosta tätä pysty pääättelemään.



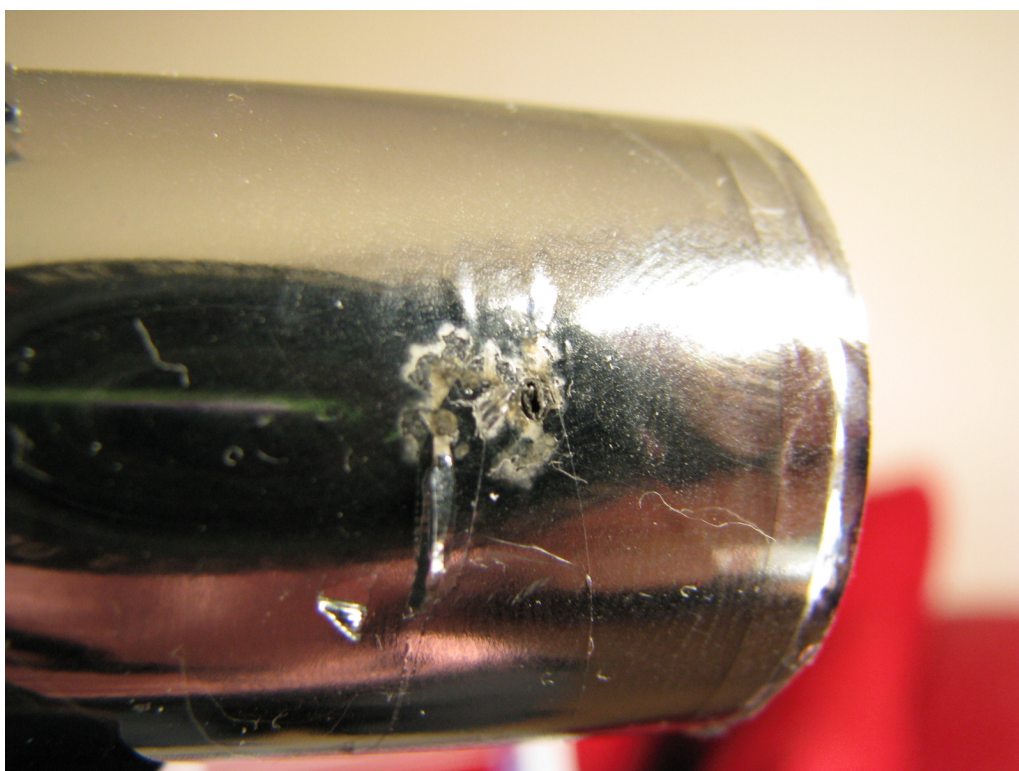
Kuva 6.18: Itseparantumisten alkaminen eri lämpötiloissa mitattuna kalvon aktiivisen alueen alusta.



Kuva 6.19: Itseparantumisen jättämä jälki eristekalvoon.



Kuva 6.20: Itseparantumisen jättää jäljen läpilyöneen kohdan (keskellä) lisäksi myös viereisiin kalvokerroksiin.



Kuva 6.21: Todella voimakas itseparantumisen lämpötilassa 70°C. Käämiin on tullut selkeä reikä, mikä ulottuu kymmenien kalvokerrosten läpi. Kaikesta huolimatta tämä käämi ei ole mennyt oikosulkuun testien aikana.

7. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin kuivien metalloitujen ohutkalvokondensaattoreiden ominaisuuksia tasajännitteellä. Tutkittaviksi parametreiksi valittiin kondensaattoreiden sisäinen resistanssi ja läpilyöntilujuus. Sisäisen resistanssin käyttäytymistä tutkittiin lämpötilan ja jännitteen funktiona ja läpilyöntilujuutta lämpötilan funktiona.

Sisäisen resistanssin mittaamisessa tutkittiin aluksi kahden eri mittaussuorituksen soveltuvuutta resistanssin mittaamiseen. Nämä kaksi menetelmää olivat kondensaattorin sisäinen purkautuminen sekä nopeutettu sisäinen purkautuminen. Sisäisessä purkautumisessa kondensaattorit varattiin kaksinkertaiseen nimellisjännitteeseen $2U_n \approx 120V/\mu m$, minkä jälkeen virtapiiri avattiin ja kondensaattorit jätettiin purkautumaan sisäisesti vuorokaudeksi. Vuorokauden päästä kondensaattoreiden jännite mitattiin, jolloin saatu jännitteenmuutos on suoraan verrannollinen näytteiden sisäiseen resistanssiin. Nopeutetussa sisäisessä purkautumisessa kondensaattoreita purettiin rinnan $1G\Omega$ -suuruisen jännitteenjakajan kanssa noin 6h ajan jännitemittauksen ollessa reaaliaikaista. Saatua jännitekäyrää voidaan tämän jälkeen mallintaa eksponenttifunktiolla $U = U_0 \exp(t/(R_{tot}C_{to}))$, missä R_{tot} on kondensaattorin ja jännitteenjakajan vastuksien rinnankytkentä.

Sisäisen resistanssin menetelmällä vuorokauden aikana saatu jännitteenalene- ma huoneenlämpötilassa oli $< 1\%$, mikä vastaa noin $200G\Omega$ sisäistä resistanssia. Tehtäessä useampia peräkkäisiä mittauksia samalle näytteelle kuitenkin havaittiin, että jännitteenalene- ma pieneni huomattavasti ja saturoitui noin $0,4\%$ suuruuteen, mikä vastaa yli $400G\Omega$ suuruista sisäistä resistanssia. Tämän sisäisen resistanssin kasvun arveltiin johtuvan eristeenä käytettyyn polypropeenikalvoon keräytyvästä avaruusvarauksesta. Erimerkkiset avaruusvarausjakaumat eristeen keskiosan ja elektrodien läheisyyden välillä muodostavat ulkoiselle kentälle vastakkaissuuntaisen kentän eristeeseen, mikä aiheuttaa eräänlaisen pullonkaulan elektronien kulkeutumiselle suurentaen näin sisäistä resistanssia.

Nopeutetun purkautumisen tapauksessa avaruusvarauksen kerääntyminen on havaittavissa vielä voimakkaampana mittausten ollessa reaaliaikaisia. Kondensaattoreiden sisäinen resistanssi kasvaa voimakkaasti ajan funktiona. Osa kasvusta selittynee mittausten edetessä pienentyneellä jännitegradientilla, sillä todellisuudessa $R_{sis} = R_{sis}(U)$. Tämä ei kuitenkaan yksistään selitä kasvanutta sisäistä resistanssia. Lähes kaikissa mittauksessa on ensimmäisten puolen tunnin aikana lisäksi nähtä-

vissä pieni sisäisen resistanssin pudotus ennen varsinaista kasvuvaihetta. Tämän notkahduksen arveltiin johtuvan elektrodeilla välittömästi jännitteennoston jälkeen syntyvien ionien sekä matalista loukkutiloista vapautuvien elektronien aiheuttamasta hetkellisestä johtavuuden kasvusta eristeessä.

Mittauksia päädyttiin jatkamaan sisäisen purkautumisen menetelmällä, sillä hajonta näytteiden välillä oli tämän menetelmän tapauksessa huomattavasti pienempää kuin nopeutetun purkauksen menetelmällä. Lisäksi nopeutetun purkauksen tuomat edut olisivat jääneet näennäisiksi, sillä mittaukset rajoittuivat yhteen näytteeseen kerrallaan ja ne venyivät tässäkin tapauksessa useisiin tunteihin näytettä kohden. Jatkotutkimuksia ajatellen nopeutetulla purkauksella toteutettu mittausjärjestelmä olisi todennäköisesti mahdollista toteuttaa muutamilla muutoksilla tässä työssä käytettyyn järjestelmään verrattuna. Jättämällä kondensaattorit latautumaan esimerkiksi 4 vuorokauden ajaksi, voitaisiin pienentää varsinaista mittausaikaa huomattavasti avaruusvarauksen kerääntyessä näytteeseen jo latauksen aikana. Tässä työssä varsinaiseksi ongelmaksi nopeutetun purkauksen tapauksessa nousi mittausten välinen hajonta. Hajontaa voitaisiin pienentää edellä mainitun tavan lisäksi myös valitsemalla jännitteenjakajan resistanssi vastaamaan paremmin mitattavan kondensaattorin resistanssia. Tällöin suurempi prosentuaalinen osa purkautuvasta virrasta kulkisi kondensaattorin resistanssin kautta, mikä kasvattaisi huomattavasti menetelmän tarkkuutta.

Jännitteen funktiona tehdyistä sisäisen resistanssin mittauksista kävi ilmi, että jännitteen pudotus vuorokauden aikana kasvaa noin 1% luokasta $120\text{V}/\mu\text{m}$ jännitteellä noin 16% $280\text{V}/\mu\text{m}$ jännitteellä. Tämä kasvu johtuu yksinkertaisesti suuremman jännitegradientin aiheuttamasta suuremmasta todennäköisyydestä elektroneiden liikkumiselle eristeessä. Jännitteennoston havaittiin hieman yllättäen poistavan aiemmin näytteeseen kerääntyneen avaruusvarauksen. Ilmiö voidaan todennäköisesti selittää siten, että suuri kenttä kykenee osittain poistamaan mataliin loukkutiloihin jääneet elektronit, jolloin eristeen avaruusvarausjakauma pienenee.

Kondensaattoreiden sisäisen resistanssin lämpötilakäyttäytymisen todettiin noudattavan Arrheniuksen lakia melko hyvin. Ongelmia mittausten edetessä tuotti kylmissä lämpötiloissa tapahtuva olematon jännitteenalenema, mikä hukkui kohinasuoneen alle 0°C lämpötiloissa. Lämpötilamittauksen tarkkuutta voitaisiin parantaa todella paljon pienentämällä mittausjännitettä siten, että jännite voitaisiin mitata suoraan yleismittarilla ilman erillistä jännitteenjakajaa.

Läpilyöntilujuutta mitattiin kondensaattoreiden itseparantuvaa ominaisuutta hyödyntäen. Aiemmin sisäisen resistanssin mittauksissa käytetyistä näytteistä mitattiin kolme ensimmäistä itseparantumista joiden lisäksi jokaiseen lämpötilaan tuotiin uutena 3 näytettä, joista kirjattiin ylös 1., 5. ja 15. läpilyönnin jännite sekä jännite, missä läpilyönnit muuttuivat jatkuviksi. Saadut tulokset sovitettiin sekä normaali-

että Weibull-jakaumaan. Tulokset olivat hieman enemmän Weibull-jakautuneita, mutta suurta eroa jakaumien välillä ei ollut.

Läpilyöntilujuuden havaittiin kasvavan hieman, kun $20^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$ ja olevan tällä välillä noin $350 - 370\text{V}/\mu\text{m}$. Lämpötilan noustessa ($T > 50^{\circ}\text{C}$) läpilyöntilujuus putosi nopeasti. Pudotus johtuu yleisesti polymeerin sähköisten eristeominaisuuksien heikentymisestä materiaalin lämpötilan noustessa, minkä seuraksena läpilyöntitapahduma tulee todennäköisemmäksi. Tällaisia ominaisuuksia ovat esimerkiksi materiaalin pehmeneminen sekä elektronien ja fononien termisen energian kasvu. Polypropeenin lasittumislämpötilan kohdalla läpilyöntilujuus kasvoi hieman, mutta pieneni jälleen siirryttäessä kohti matalampia lämpötiloja. Faasimuutoksen seurauksena tapahtuvan kasvun arveltiin osittain johtuvan materiaalin kimmomoduulin kasvamisesta kyseisessä lämpötilassa, mikä estää elektrodeja puristumasta lähemmäksi toisiaan niiden välissä olevaa kentänvoimakkuutta kasvattaen. Läpilyöntiprosessin havaittiin myös muuttuvan satunnaisemmaksi siirryttäessä pienempiin lämpötiloihin, mutta syytä tähän ei tiedetä.

Läpilyöntilujuuden mittauksissa ongelmia tuotti eristeessä suuren pinta-alan vuoksi olevat lukuisat heikot kohdat. Tässä työssä esimerkiksi huoneenlämpötilassa tehdyt mittaukset kolmesta ensimmäisestä itseparantumisesta eivät ole vertailukelpoisia muiden lämpötilojen kanssa, sillä, kuten myöhemmistä mittauksista nähdään, ne ovat selvästi yhä eristeiden heikkoja kohtia läpilyöntilujuuden ollessa selvästi muita lämpötiloja heikompi. Mittaustarkkuuden parantamiseksi näytteille tulisi ennen mittausta suorittaa niin sanottu puhdistus, missä jännite nostetaan läpilyöntilujuuden tasolle hetkellisesti ja vasta tämän jälkeen aloittaa mittaukset heikkojen kohtien poistuttua eristeestä itseparantumisina.

Itseparantumisten rekisteröintiä voitaisiin tehostaa. Itseparantumisia tulisi kuunnella esimerkiksi mikrofoniin avulla, jotta myös heikoimmat äänet tulisi kirjattua ylös. Tässä työssä äänet kuunneltiin korvalla sääkaapin läpi, jolloin osa itseparantumisista on taatusti jäänyt kuulematta. Myös oskilloskoopilla saattaisi olla mahdollista erottaa itseparantumisen aiheuttamat muutokset kondensaattorin jännitteessä.

Lopuksi tässäkin työssä kävi ilmi, että on noudatettava erityistä varovaisuutta tehtäessä mittauksia kondensaattoreille tasajännitteellä. Mittauspiiriin on aina suunniteltava varma reitti kondensaattoreiden purkamiselle. Työssä käytetyt hauenleuat eivät kestäneet kovin suuria virtapulsseja ($> \sim 1\text{A}$), mikä aiheutti tarpeettomia hallitsemattomia purkauksia. Tämän lisäksi hauenleuat saattoivat irrota helposti elektrodeista. On siis suositeltavaa käyttää mittauksissa pysyvämpää ja paremman kontaktin kiinnitysmenetelmää. IDA200-mittalaitteen huomattiin myös toisinaan jättävän jäännösvarauksen kondensaattoriin. Suoritettaessa mittauksia kyseisellä laitteella kondensaattoreille, joiden kapasitanssi on suuri, on suositeltavaa käyttää erillistä maadoitussauvaa varsinkin suuremmilla jännitteillä.

LÄHTEET

- ABB (2011). Low voltage products. <http://www05.abb.com/global/scot/scot209.nsf/veritydisplay/7426c5a4265107398525776d0064f75f/\protect\T1\textdollarfile/pqs%20catalogue.pdf>.
- ALSTOMGRID OY (2011). High voltage reactive power compensation and harmonic filtering products. <http://www.alstom.com/assetmanagement/DownloadAsset.aspx?ID=ba3777d5-c857-40ce-9371-ec38f67c2b47&version=bd0dce9665de4eea9412bbaa52968fdd1.pdf>.
- ARO, M., ELOVAARA, J., KARTTUNEN, M., NOUSIAINEN, K. JA PALVA, V. (2003). *Suurjännitetekniikka*. Otatieto, 2. painos. 520 sivua.
- BARSHAW, E. J., WHITE, J., CHAIT, M. J., CORNETTE, J. B., BUSTAMANTE, J., FOLLI, F., BILTCHICK, D., BORELLI, G., PICCI, G. JA RABUFFI, M. (2007). High Energy Density (HED) Biaxially-Oriented Poly-Propylene (BOPP) Capacitors For Pulse Power Applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 43(1), 223 – 225.
- BERGER, N. JA JAY, P. (1986). A new impregnant for HV power capacitors. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, EI-21(1), 59–63.
- BLYTHE, A. (1979). *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press. 191 sivua.
- BROWN, R. W. (2006). Linking Corrosion and Catastrophic Failure in Low-Power Metallized Polypropylene Capacitors. *IEEE Transactions on device and materials reliability*, 6(2), 326–333.
- CHERIFI, A., ABOU DAKKA, M. JA TOUREILLE, A. (1992). The Validation of the thermal step method. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 27, 1152–1158.
- CLARKSON, E. (2011). Comparison of Weibull and Normal distributions. http://www.niar.wichita.edu/coe/NCAMP_Documents/Publications/NCAMP_Techincal_Presentations/Distribution_for_small_sample_sizes_and_fatigue_data.pdf.
- DISSADO, L. JA FOTHERGILL, J. (1991). *Electrical degradation and breakdown in polymers*. Peter Peregrinus Ltd. 601 sivua.
- DU, C. (2007). *VSC-HVDC for Industrial Power Systems*. Väitöskirja, Chalmers university of technology.

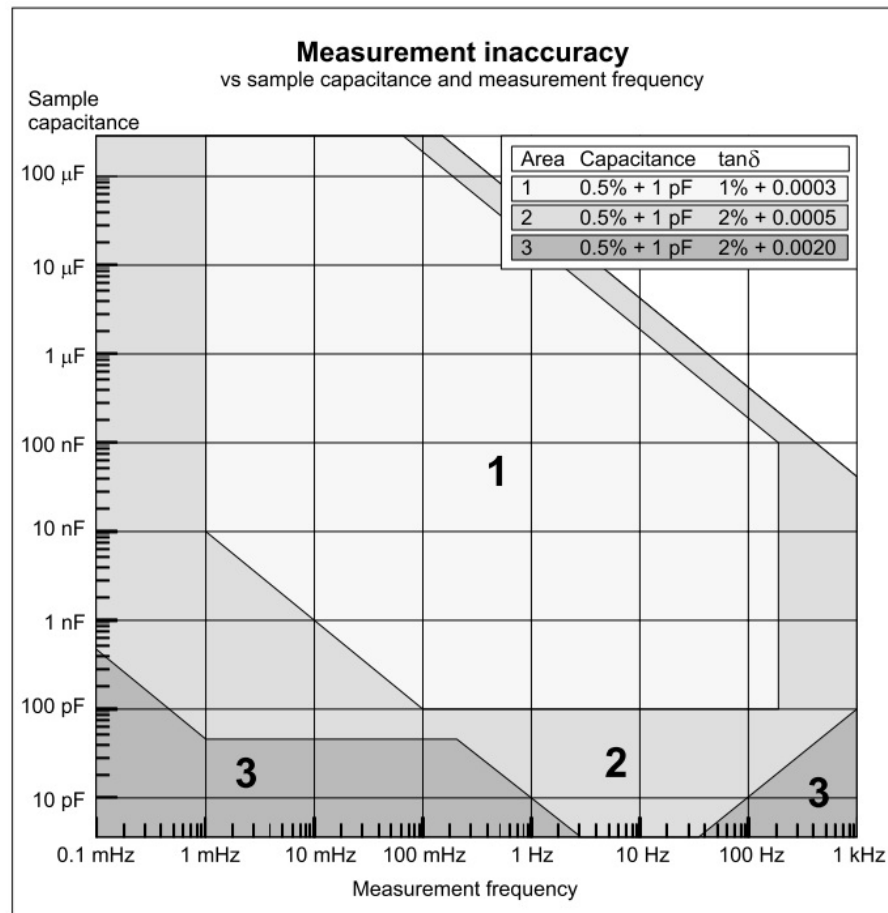
- ENNIS, J., HARTSOCK, R. JA MCPHEE, A. (1997). Recent Developments in High Energy Density Metallised Electrode Capacitor Technology. *IEEE Colloquium on Pulsed Power*, ss. 33/1–33/3.
- FELDMAN, R., TOMASINI, M., CLARE, J., WHEELER, P., TRAINER, D. JA WHITEHOUSE, R. (2010). A Hybrid voltage source converter arrangement for HVDC power transmission and reactive power compensation. Teoksessa *5th IET International Conference on Power Electronics, Machines and Drives*, ss. 1–6.
- FLEMING, R. (1999). Space Charge in Polymers, Particularly Polyethylene. *Brazilian Journal of Physics*, 29, 280–294.
- FRIED, J. R. (2007). *Polymer science & technology*. Pearson Education. 582 sivua.
- FUCHANG, L., XIN, D., JIN, L., ZONGGAN, Y. JA NAYAN, W. (2000). On the failure mechanism of metallized polypropylene pulse capacitors. *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*.
- GENERALELECTRIC (2011). *IDA 200 Insulation Diagnostic System, User's Manual*. Programma Products, GE Energy Services.
- HELGESON, A. (2000). A course on: High voltage dielectric response measurement methods.
- HUA, L., FUCHANG, L., HEQING, Z., LING, D., YONGXIA, H. JA ZHONGHUA, K. (2009). Study on Metallized Film Capacitor and Its Voltage Maintaining Performance. *IEEE Transactions on magnetics*, 45, 327–330.
- JOUBERT, C. (1996). *Etude des phenomenes electromagnetiques dans les condensateurs a films metallises nouvelle generation de condensateurs*. Väitöskirja, L'Ecole centrale de Lyon.
- KIM, D. JA YOSHINO, K. (2000). Morphological characteristics and electrical conduction in syndiotactic polypropylene. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, 464–471.
- KISHI, H., MIZUNO, Y. JA CHAZONO, H. (2003). Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives. *The Japan Society of Applied Physics*, 42(1), 1–15.
- LABORATORY, N. P. (2009). Kaye & Laby, Tables of Physical & Chemical Constants. http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_6/2_6_5.html, (Viitattu 23.6.2010).
- LAHTI, K. (2011). Keskustelut Tampereen teknillisen yliopiston Sähköenergiatekniikan laitoksen laboratorioinsinöörin kanssa. Suullinen lähde.

- LANG, S. B. JA DAS-GUPTA, D. (1984). Laser-Intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets. *Journal of applied physics*, 54, 2151–2160.
- LEWIS, T. (1986). Electrical effects at interfaces and surfaces. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-21, 289–295.
- MACDONALD, J., SCHNEIDER, M., ENNIS, J., MACDOUGALL, F. JA YANG, X. (2009). High energy density capacitors. <http://www.ga-esi.com/support/ep/tech-bulletins/high-energy-density-capacitors.pdf> (Viitattu 23.11.2010). IEEE Electrical Insulation Conference.
- MANSFIELD, M. JA O’SULLIVAN, C. (1998). *Understanding Physics*. John Wiley & Sons. 755 sivua.
- MIKKONEN, R. JA HUKKA, T. (2010). Polymeerikemia. Opintojakso, Tampereen teknillinen yliopisto.
- MONTANARI, G. C., FOTHERGILL, J., HAMPTON, N., ROSS, R. JA STONE, G. (2004). *IEEE Guide for the Statistical Analysis of Electrical Insulation Breakdown Data*. Tekninen raportti, IEEE Dielectrics and Electrical Insulation Society.
- MYERS, H. (1997). *Introductory Solid State Physics*. CRC Press, 2. painos. 522 sivua.
- NISHINO, A. (1996). Capacitors: operating principles, current market and technical trends. *Journal of power sources*, 60, 137–147.
- ORAVALA, H. (2011). Keskustelut Alstom Grid Oy:n pienjännitteen vastaavan suunnittelijan kanssa. Suullinen lähde.
- PARK, S. S., PARK, D. H., CHOI, J. H., KIM, B. W. JA KIM, S. H. (1997). Characterization of Metal Contact Layer Prepared by Arc Spray Method and Their Effects in Metallized Film Capacitor. Teoksessa *Proceedings of the IEEE 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, ss. 697–700.
- PICCI, G. JA RABUFFI, M. (2000). Pulse handling capability of energy storage metallized film capacitors. *IEEE transactions on plasma science*, 28, 1603 – 1606.
- PICCI, G. JA RABUFFI, M. (2001). Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors. *Pulsed Power Plasma Science*, 1, 417 – 420.

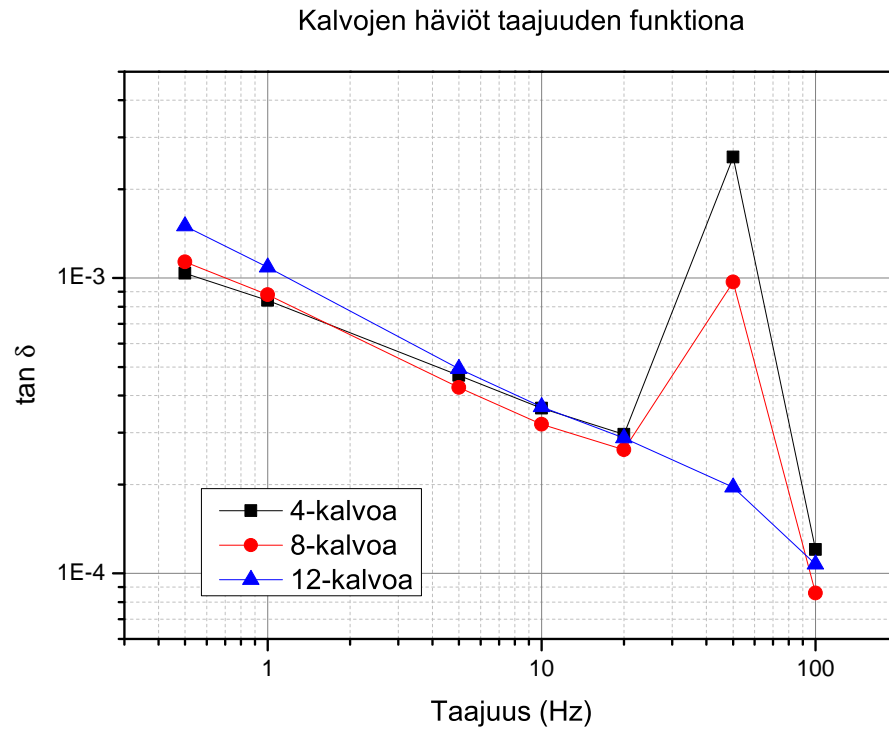
- QI, X. JA BOGGS, S. (2004). Analysis of the effects of end connection quality on the dielectric loss of metallized film capacitors. *IEEE transactions on dielectric and electrical insulation*, 11, 990 – 994.
- QIN, S., HO, J., M., R., BORELLI, G. JA JOW, T. (2011). Implications of the Anisotropic Thermal Conductivity of Capacitor Windings. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 27, 7–13.
- RANTA, H. (2008). *Long-term electrical properties of polypropylene nanocomposites for high voltage capacitor applications*. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.
- RAPIDELECTRONICS (2011). Silver mica capacitor. <http://www.rapidonline.com/sku.aspx?tier1=Electronic+Components&tier2=Capacitors&tier3=Mica&tier4=Silvered+mica+capacitors&moduleno62503&catref=12-0424>.
- REITZ, J., MILFORD, F. JA CHRISTY, R. (1993). *Foundations of Electromagnetic Theory*. Addison-Wesley, 4. painos. 630 sivua.
- RUUSKA, H., AROLA, E., KANNUS, K., RANTALA, T. T. JA VALKEALAHTI, S. (2008). Feasibility of density functional methods to predict dielectric properties of polymers. *The Journal of chemical physics*, 128.
- SANDEN, B. JA ILDSTAD, E. (1998). DC electrical and mechanical characterisation of polypropylene film. *Proceedings of the 1998 IEEE 6th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, s. 210.
- SARJEANT, W. J. (1989). Capacitor fundamentals. *Electrical Electronics Insulation Conference*.
- SARJEANT, W. J., ZIRNHELD, J. JA MACDOUGALL, F. W. (1998). Capacitors. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26(5), 1368 – 1392.
- SESSLER, G. (1997). Charge Distribution and Transport in Polymers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4, 614–628.
- SPELLMAN, H. V. E. C. (2011). SL 10W to 1200W, Compact HV power supply. http://en.wikipedia.org/wiki/Condensation_polymer<http://www.spellmanhv.com/~media/Files/Products/SL.ashx>.
- STANCU, C., NOTINGHER, P. V., FLORIN, C., NOTINGHER, P. J., CASTELLON, J., AGNEL, S. JA TOUREILLE, A. (2009). Computation of the Electric Field in Cable Insulation in the Presence of Water Trees and Space Charge. *IEEE transactions on industry applications*, 45(1), 30–43.

- SUZUOKI, Y., HATTORI, K., MIZUTANI, T. JA YOSHIFUJI, N. (1995). Space charge and dielectric breakdown in polypropylene. Teoksessa *IEEE 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, ss. 641–645.
- TAKALA, M. (2010a). Dielectric properties and partial discharge endurance of polypropylene-silica nanocomposite. *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17(4), 1259–1267.
- TAKALA, M. (2010b). *Electrical insulation materials towards nanodielectrics*. Väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto.
- TANAKA, T. (2005). Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties. *Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12(5), 914–928.
- TECATEGROUP (2011). Maxwell Boostcaps, K2 Series: 650F-3000F. http://www.tecategroup.com/store/index.php?main_page=product_info&cPath=18_20_82&products_id=1259.
- WIKIPEDIA (2011a). Condensation polymer. http://en.wikipedia.org/wiki/Condensation_polymer.
- WIKIPEDIA (2011b). Silver mica capacitor. http://en.wikipedia.org/wiki/Silver_mica_capacitor.
- WOICKE, N., KEUERLEBER, M., HEGEMANN, B. JA EYERER, P. (2004). Three-Dimensional Thermorheological Behavior of Isotactic Polypropylene Across Glass Transition Temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 877–880.
- XIN, D., FUCHANG, L., JIN, L., ZONGGAN, Y. JA NAYAN, W. (2000). Influence Factors for the Self-healing of Metallized Polypropylene Capacitors. *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*.

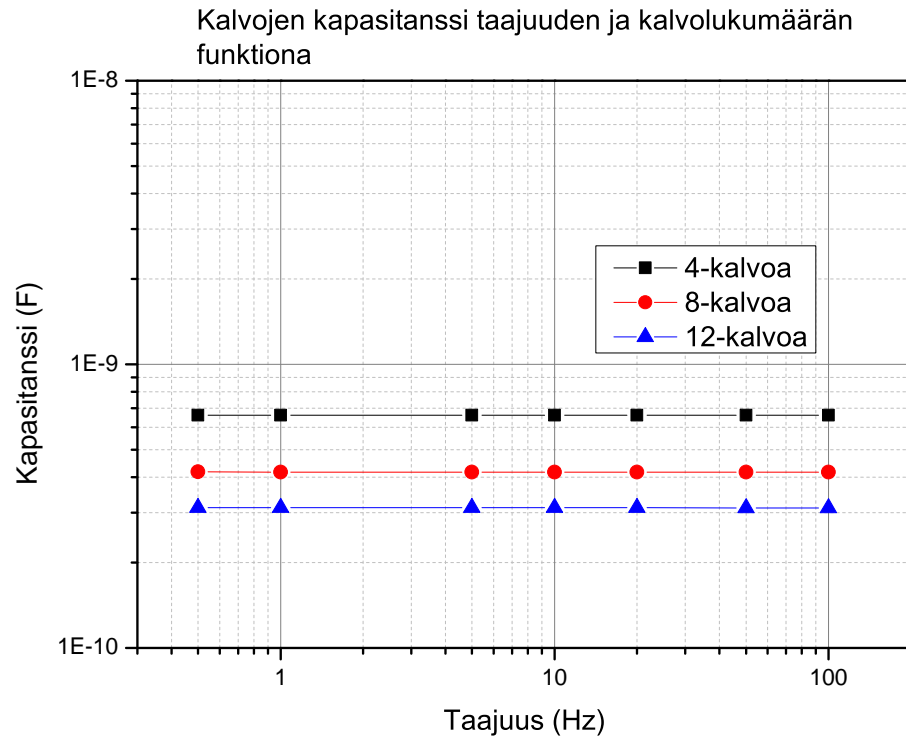
A. HÄVIÖIDEN MITTAUS



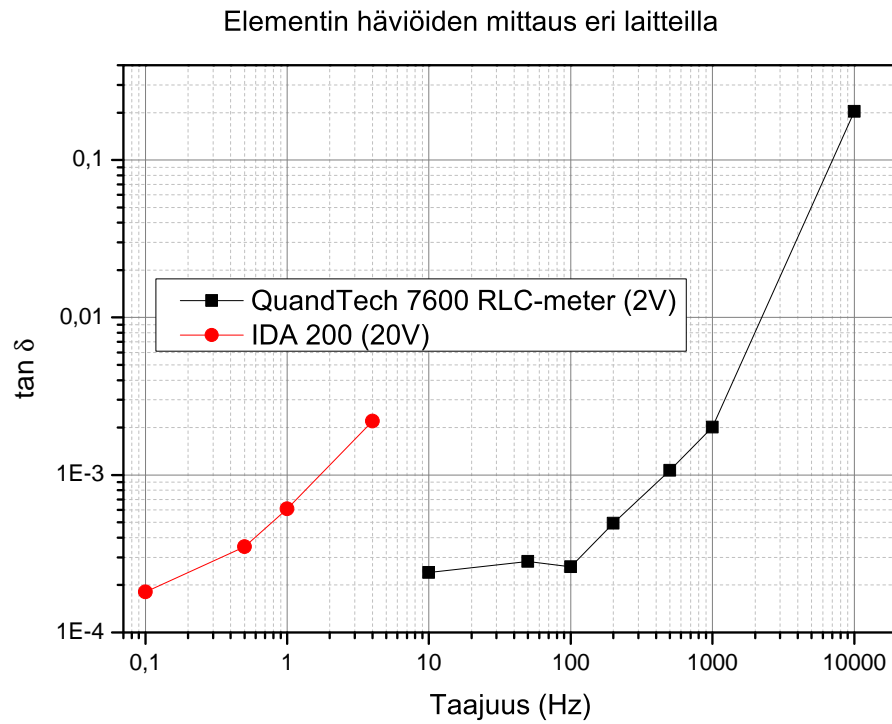
Kuva A.1: IDA 200 eristemittalaitteen mittaustarkkuus mitattavan kapasitanssi ja taajuuden suhteen GeneralElectric (2011)



Kuva A.2: Häviöiden muutos taajuuden ja kalvopaksuuden funktiona. Mittausjännitteenä 20V. 50Hz:n kohdalla näkyvä piikki johtunee verkkotaajuisesta sähkömagneettisesta häiriöstä, sillä mittaukset suoritettiin tilassa, minkä läheisyydessä on paljon kaapelitikkaita.



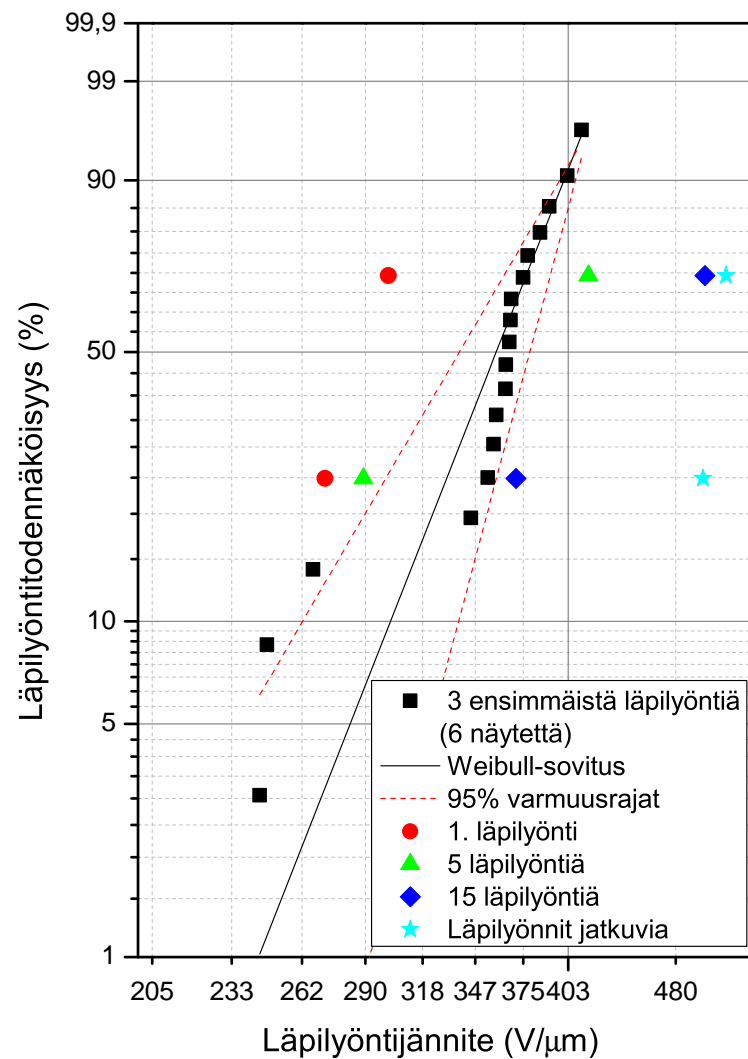
Kuva A.3: Kapasitanssin muutos taajuuden ja kalvopaksuuden funktiona. Mittausjännitteenä 20V.



Kuva A.4: Häviöiden mittaaminen käyttäen kahta eri mittainstrumenttia. Pienin mahdollinen mittaustaajuus QuadTech 7600-mittarilla on 10Hz.

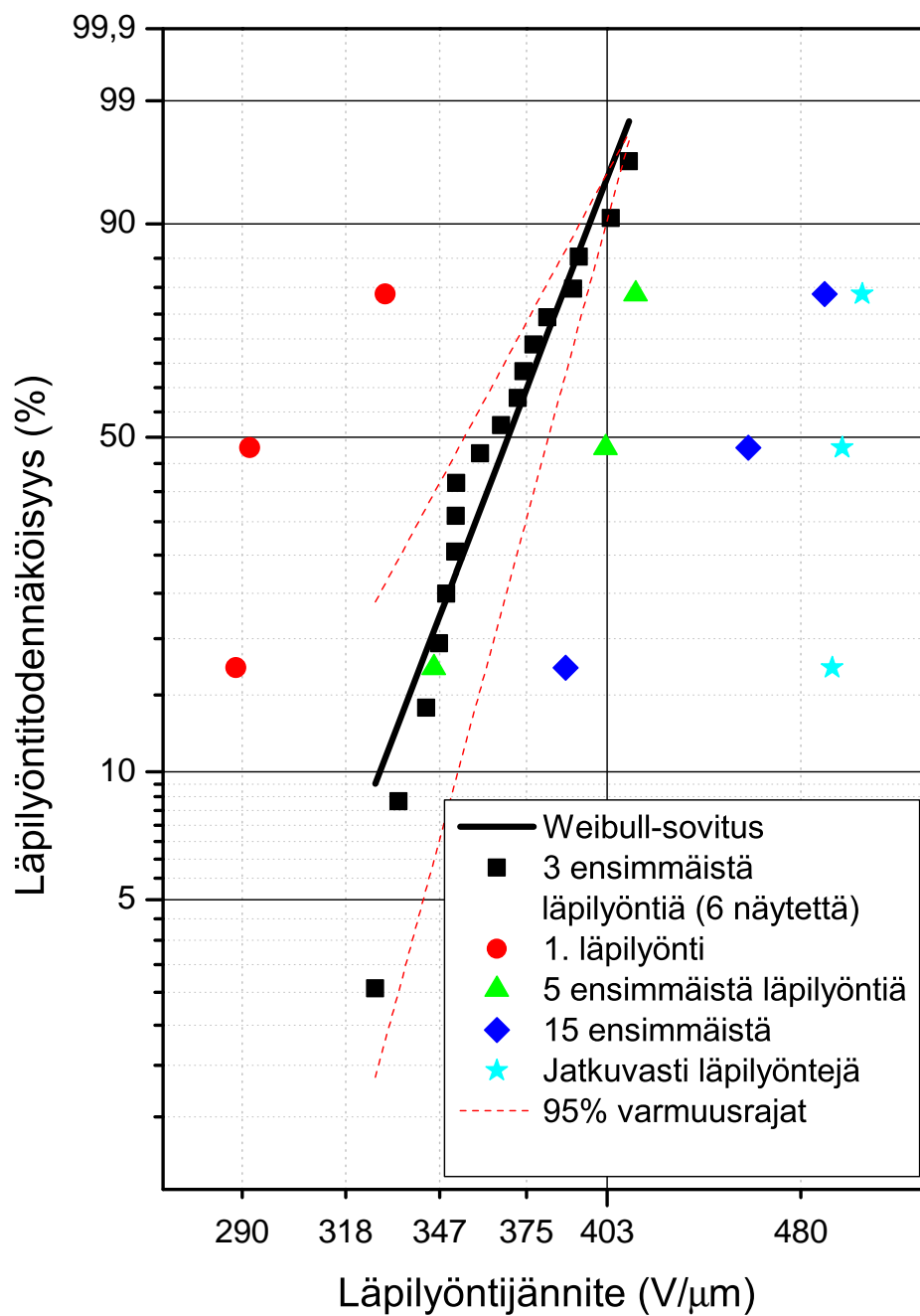
B. WEIBULL-JAKAUMAT

Läpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (-40°C)



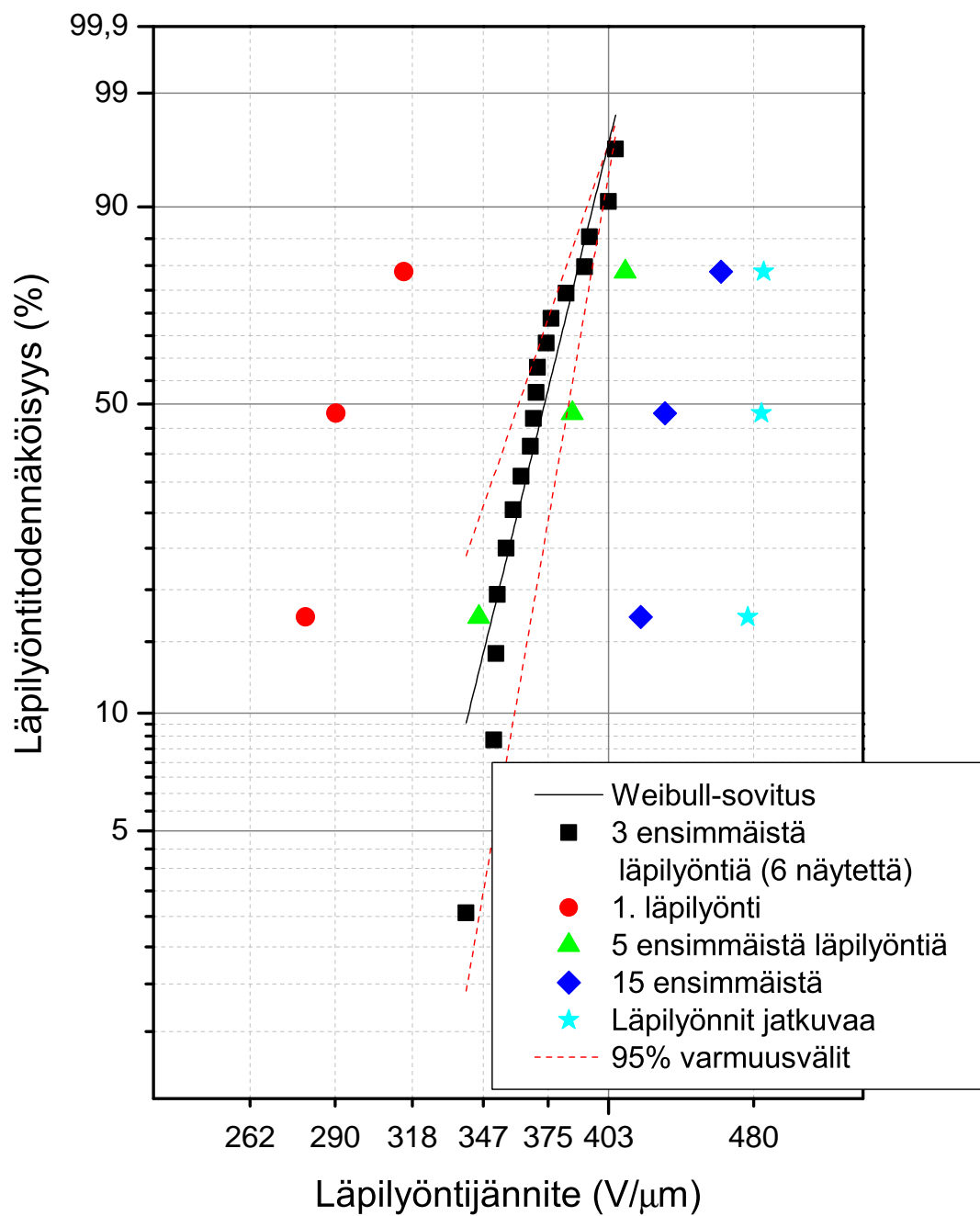
Kuva B.1: Lämpötilassa -40°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Läpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (-20°C)



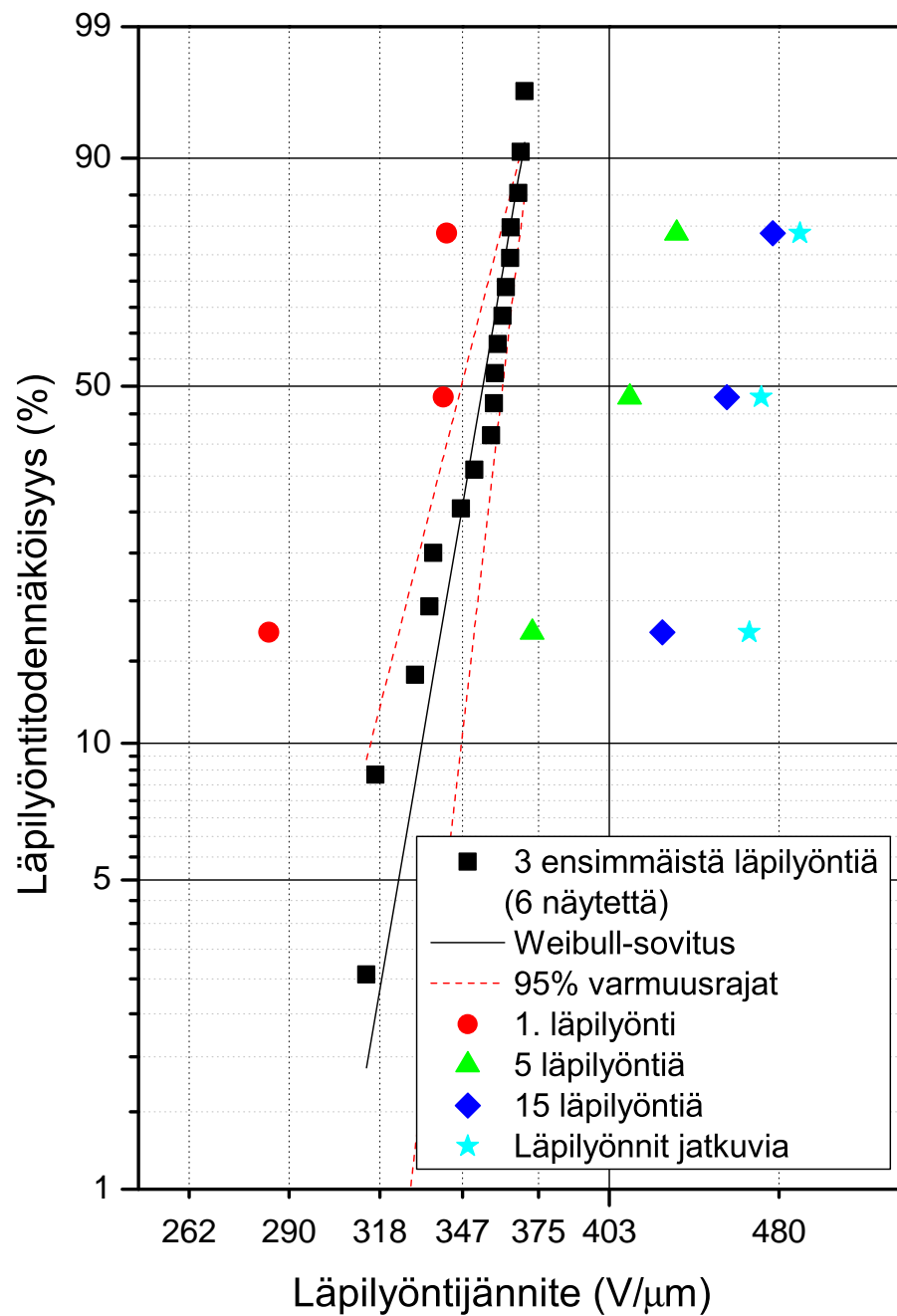
Kuva B.2: Lämpötilassa -20°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Läpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (-10°C)



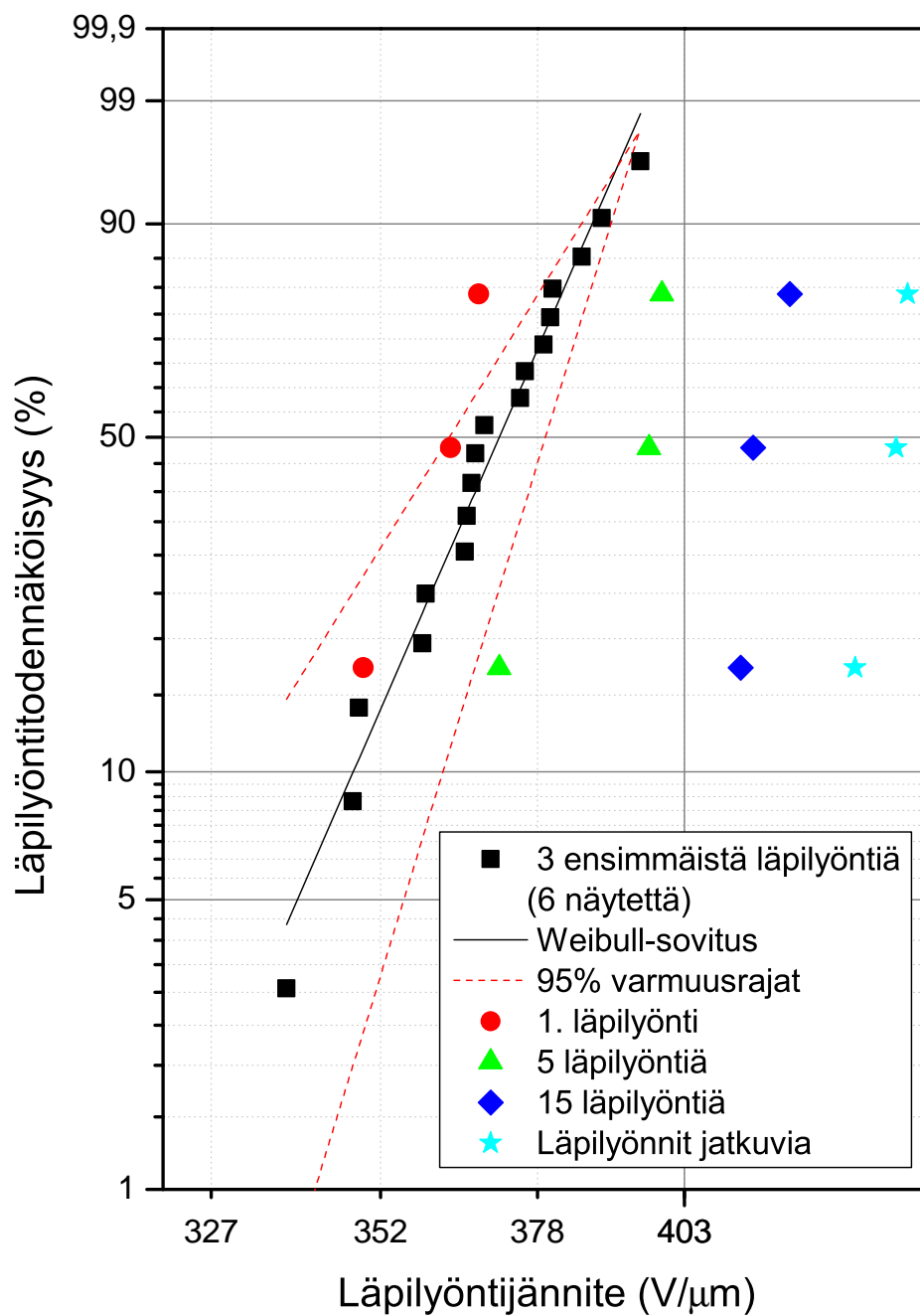
Kuva B.3: Lämpötilassa -10°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Läpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (0°C)



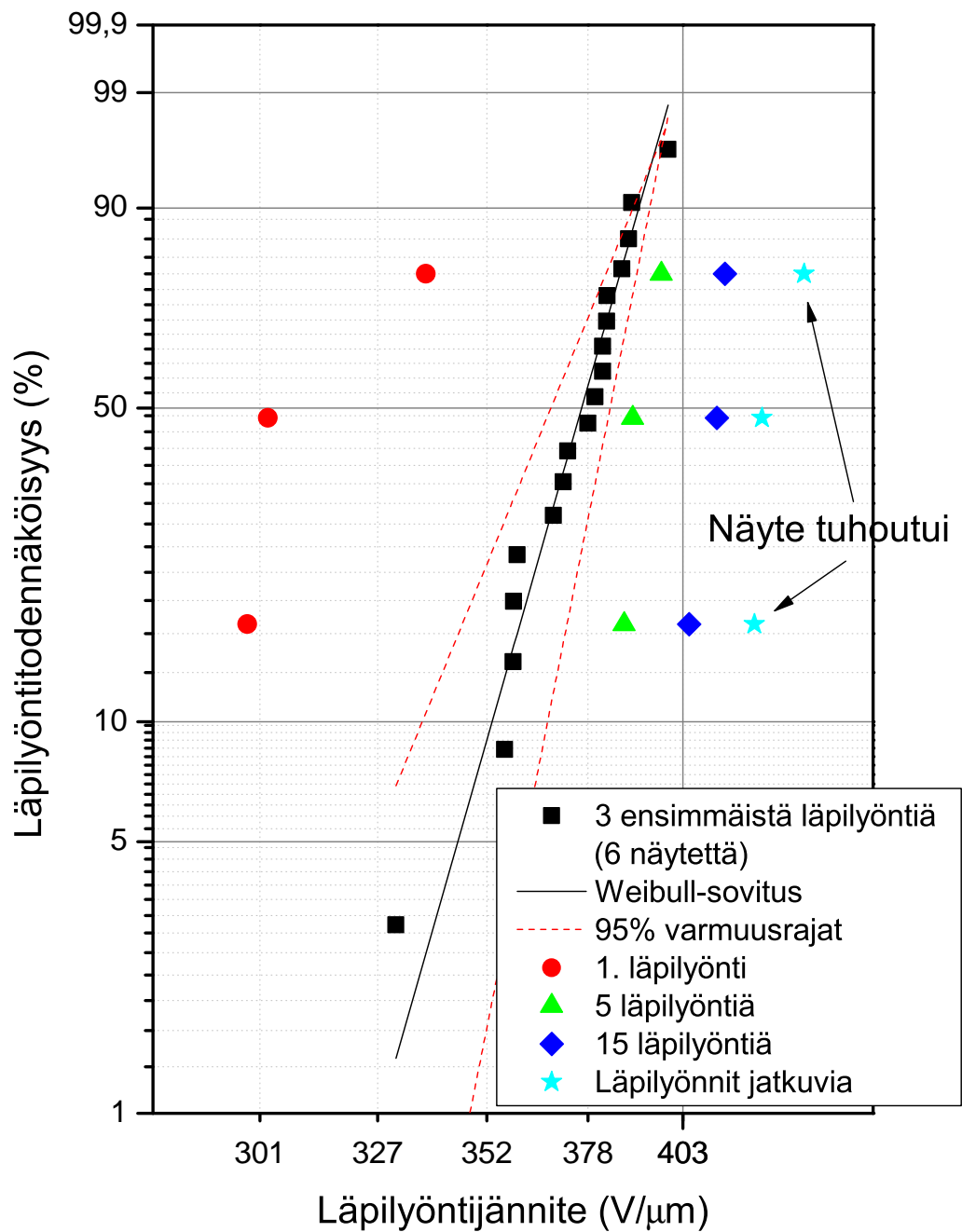
Kuva B.4: Lämpötilassa 0°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Läpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (40°C)



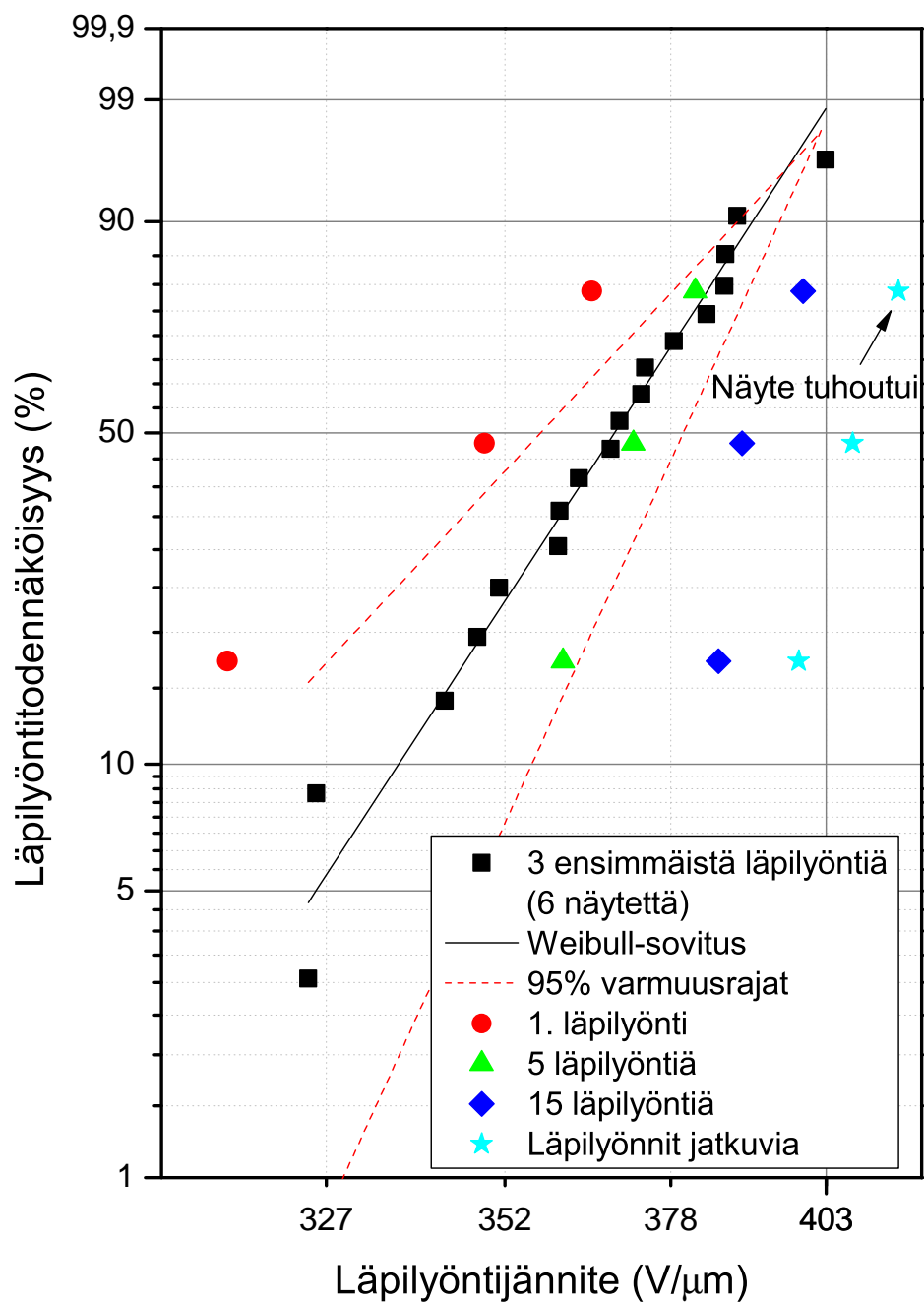
Kuva B.5: Lämpötilassa 40°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Läpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (50°C)



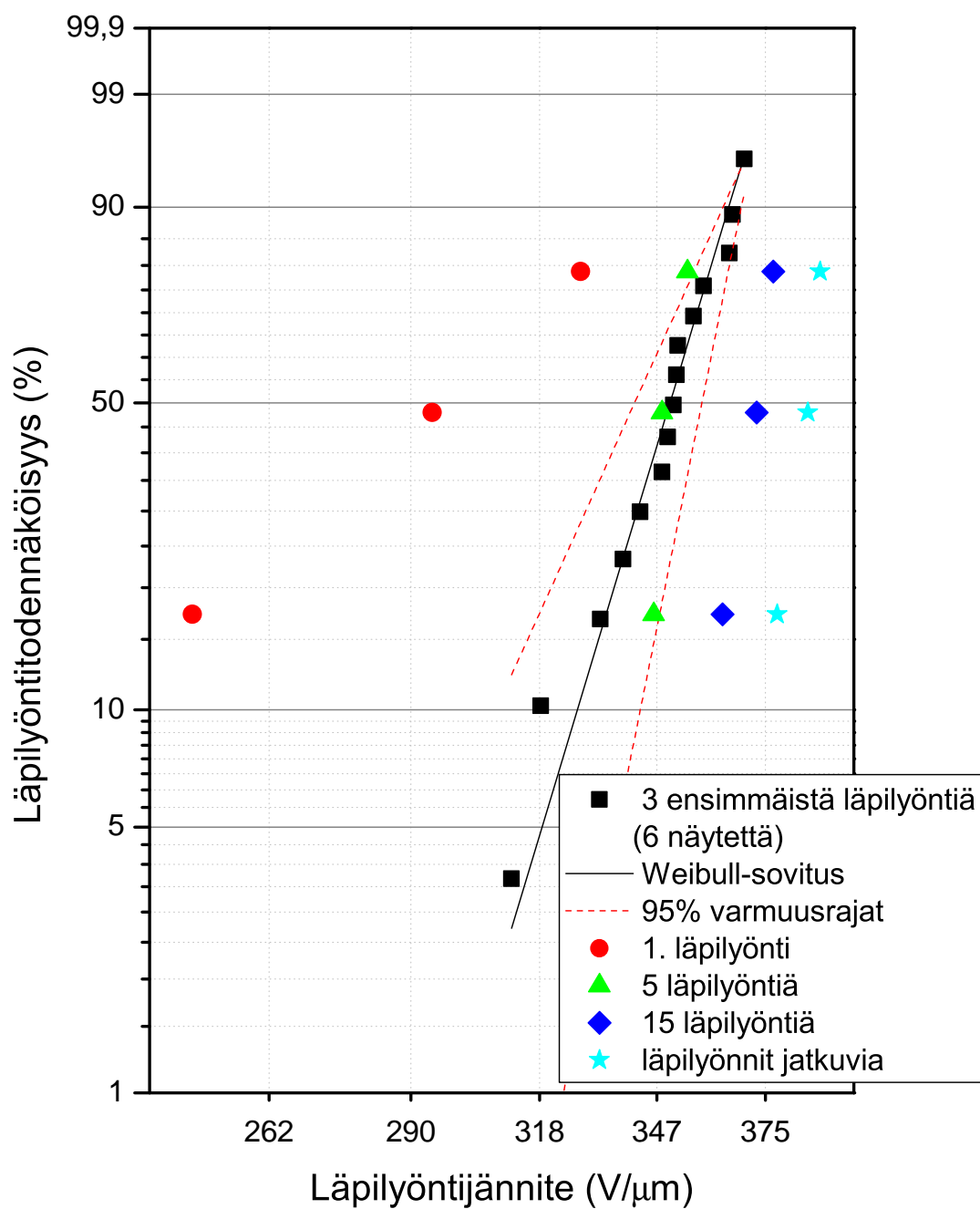
Kuva B.6: Lämpötilassa 50°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Lämpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (60°C)



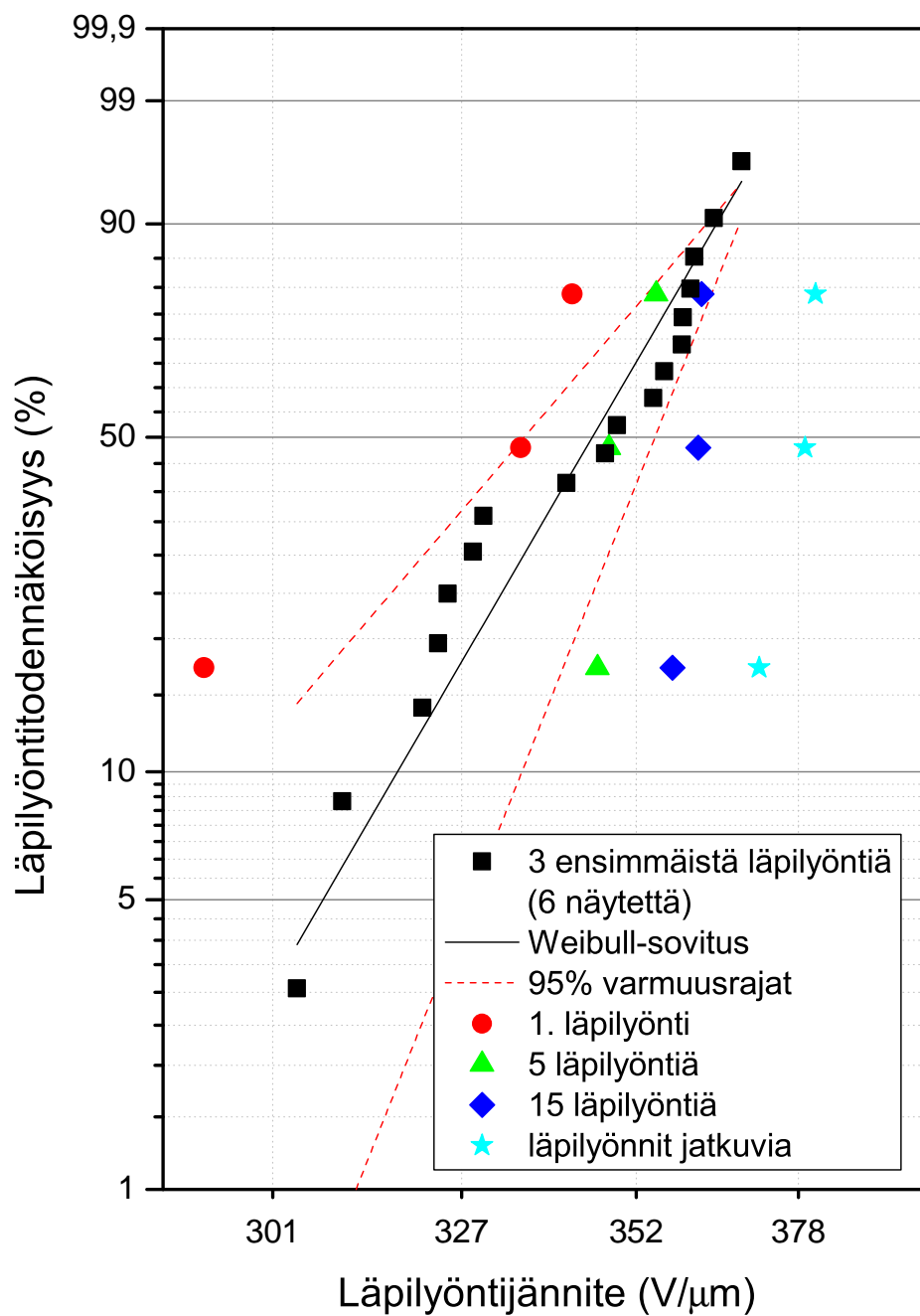
Kuva B.7: Lämpötilassa 60°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitukset

Lämpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (70°C)



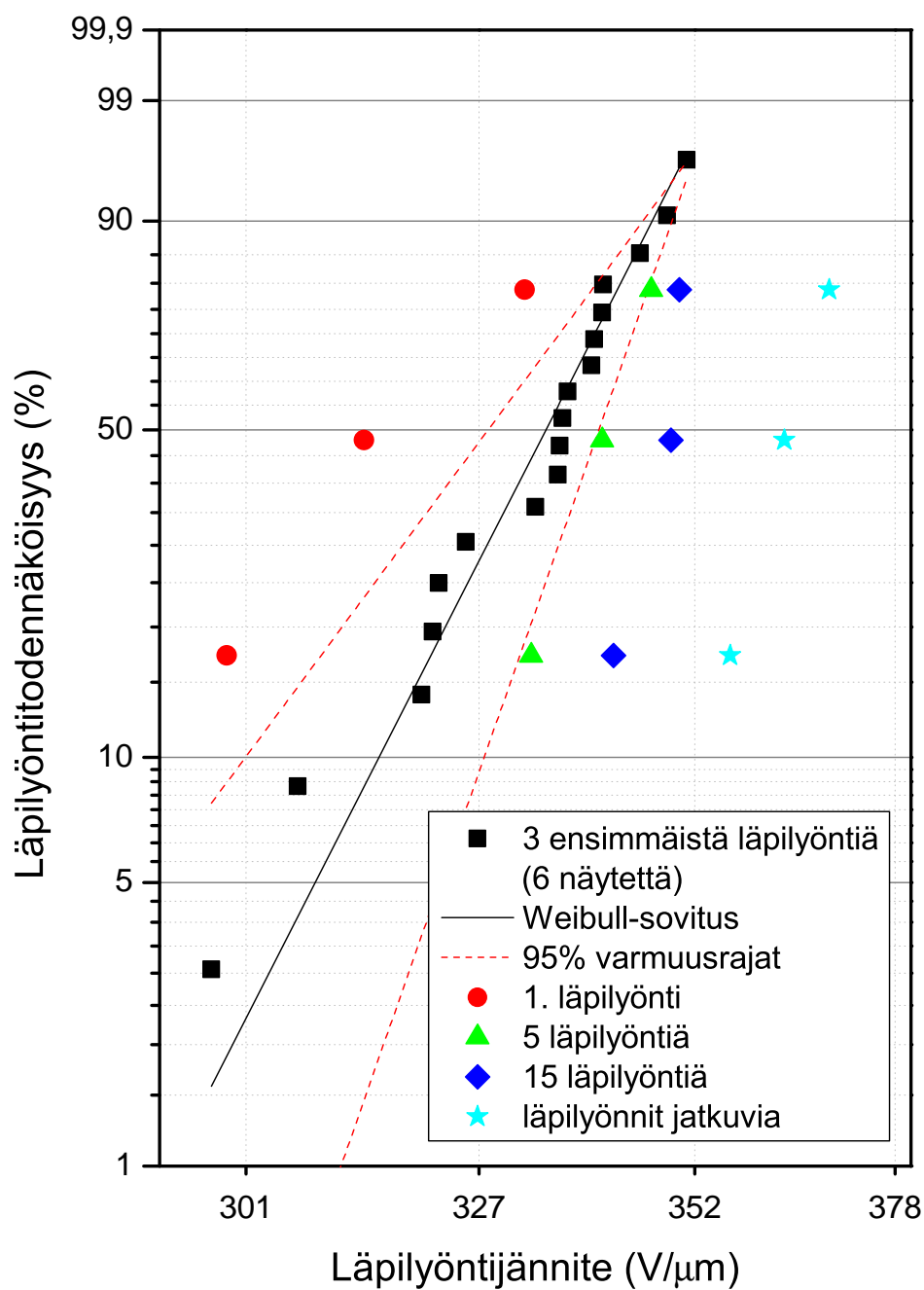
Kuva B.8: Lämpötilassa 70°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Lämpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (80°C)

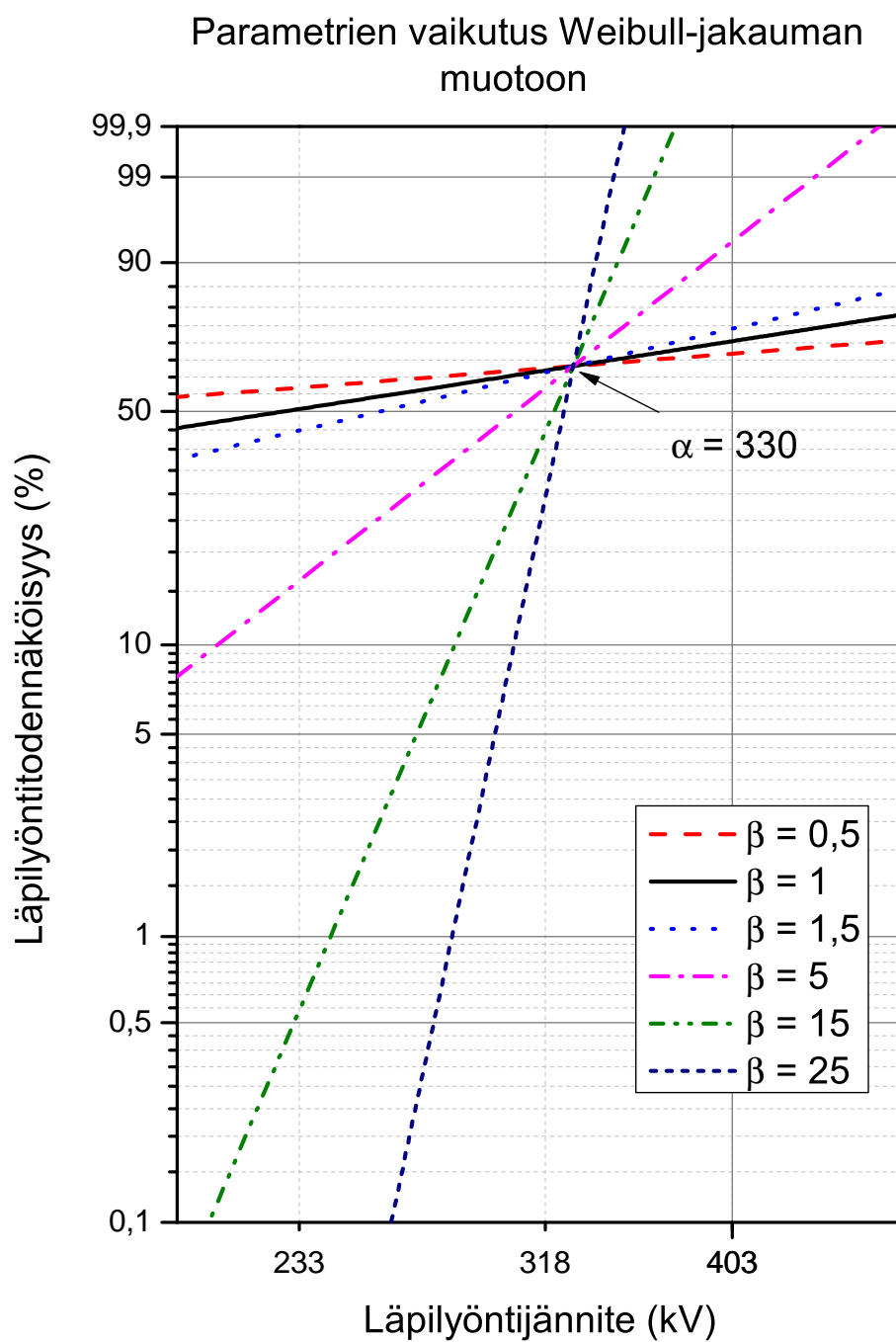


Kuva B.9: Lämpötilassa 80°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus

Lämpilyöntitodennäköisyyden Weibull-jakauma (90°C)



Kuva B.10: Lämpötilassa 90°C tehtyjen mittausten Weibull-sovitus



Kuva B.11: Parametrien vaikutus Weibull-jakauman kumulatiivisen kaksiparametrisen tiheysfunktion muotoon ja paikkaan.

C. ELEMENTTILUETTELO

Taulukko C.1: Työssä käytettyjen elementtien kapasitanssit ja häviöt ennen mittauksia ($U_n^{ac} = 525V$). Taulukon arvot on mitattu $1kHz$:n taajuudella.

Näyte nro	Kapasitanssi (μF)	Häviökulma $\tan \delta$ (10^{-3})	Näyte nro	Kapasitanssi (μF)	Häviökulma $\tan \delta$ (10^{-3})
s1 ¹	48,84	2,09	s25	49,04	2,12
s2	48,93	2,09	s26	48,84	2,06
s3	48,85	2,06	s27	48,89	2,06
s4	48,86	2,08	s28	48,81	2,01
s5	48,99	2,06	s29	48,91	2,06
s6	48,77	2,01	s30 ¹	48,86	2,07
s7	48,88	2,10	s31	48,88	2,09
s8	48,96	2,08	s32	48,82	2,05
s9	48,98	2,07	s33	48,95	2,07
s10	48,96	2,10	s34	49,01	2,05
s11	48,96	2,08	s35	48,97	2,06
s12	48,80	2,02	s36	48,91	2,07
s13	48,89	2,13	s37	48,75	2,12
s14	48,88	2,09	s38	48,88	2,06
s15	48,95	2,04	s39	48,81	2,12
s16	48,93	2,05	s40	48,81	2,07
s17	48,95	2,08	s41	48,88	2,10
s18	48,84	2,01	s42	48,78	2,05
s19	48,98	2,09	s43	48,80	2,08
s20	48,83	2,05	s44	49,11	2,09
s21	48,80	2,07	s45	48,85	2,08
s22	48,94	2,07	s46	48,85	2,02
s23	48,94	2,08	s47	49,01	2,06
s24	48,79	2,05	s48	48,92	2,05

¹ Elementti käynyt rutiinikoestuksen yhteydessä satunnaisessa rasiuskokeessa. Näitä elementtejä ei käytetty tässä työssä erilaisen historiansa vuoksi.

Taulukko C.2: Työssä käytettyjen elementtien kapasitanssit ja häviöt mittausten jälkeen ($U_n^{ac} = 525V$) sekä muutos ennen mittauksia tehtyihin mittaauksiin. Taulukon arvot on mitattu $1kHz$:n taajuudella.

Näyte nro	C (μF)	ΔC (%)	$\tan \delta$ (10^{-3})	$\Delta \tan \delta$ (%)	Näyte nro	C (μF)	ΔC (%)	$\tan \delta$ (10^{-3})	$\Delta \tan \delta$ (%)
s1 ¹	—	—	—	—	s25 ³	—	—	—	—
s2 ²	48,85	-0,16	—	—	s26	48,95	+0,21	2,08	+1,12
s3	48,88	+0,06	2,09	+1,31	s27	48,87	-0,02	2,05	-0,73
s4	49,03	+0,33	2,09	+0,38	s28	48,99	+0,39	2,09	+4,08
s5	48,85	-0,28	2,05	-0,49	s29 ³	—	—	—	—
s6	48,96	+0,40	2,14	+6,32	s30 ¹	—	—	—	—
s7	49,07	+0,40	2,12	+1,14	s31	49,02	+0,29	2,11	+0,72
s8	49,08	+0,26	2,11	+1,30	s32	48,95	+0,25	2,12	+3,17
s9	49,06	+0,15	2,12	+2,22	s33	49,12	+0,34	2,07	-0,19
s10	49,05	+0,19	2,12	+0,71	s34 ³	—	—	—	—
s11	48,85	-0,22	2,06	-0,77	s35 ⁴	—	—	—	—
s12	48,99	+0,40	2,15	+6,58	s36 ⁴	—	—	—	—
s13 ³	—	—	—	—	s37 ⁴	—	—	—	—
s14	48,98	+0,21	2,06	-1,24	s38	48,81	-0,14	2,12	+3,11
s15	48,94	-0,02	2,07	+1,57	s39	48,81	+0,01	2,10	-0,90
s16 ³	—	—	—	—	s40 ³	—	—	—	—
s17	48,83	-0,25	2,04	-2,16	s41	48,75	-0,26	2,09	-0,62
s18	48,98	+0,28	2,11	+5,17	s42	48,78	+0,01	2,11	+2,78
s19 ³	—	—	—	—	s43 ³	—	—	—	—
s20 ⁵	52,47	+7,44	285,90	+14e3	s44 ³	—	—	—	—
s21	48,97	+0,14	2,09	+0,97	s45	48,78	-0,14	2,06	-0,77
s22	48,99	+0,11	2,09	+1,06	s46	48,94	+0,18	2,11	+4,60
s23 ³	—	—	—	—	s47 ³	—	—	—	—
s24	49,07	+0,57	2,15	+4,98	s48	48,77	-0,30	2,10	+2,24
					Keskiarvo		+0,11		+1,59

¹ Elementti käynyt rutiinikoestuksen yhteydessä satunnaisessa rasituskokeessa. Näitä elementtejä ei käytetty tässä työssä erilaisen historiansa vuoksi.

² Näytteen häviömittauksessa oli ongelmia.

³ Elementti avattu läpilyöntimittausten suorittamisen jälkeen, jolloin mittaustietoja ei voida enää saada.

⁴ Elementti piti mitata lämpötilassa 100°C, mutta sääkaappi ei kyennyt pitämään lämpötilaa vakiona näin korkealla eli elementtejä ei vanhennettu.

⁵ Elementti mennyt oikosulkuun testien aikana, eikä sitä ole huomioitu keskiarvoja laskettaessa.